

Universidade Federal do Rio Grande do Sul  
Escola de Engenharia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

Aprimoramento do modelo F-SAC para aplicação  
na descrição de líquidos iônicos

Dissertação de Mestrado

Rafael Schneider

Porto Alegre, RS

2018



Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

# Aprimoramento do modelo F-SAC para aplicação na descrição de líquidos iônicos

Rafael Schneider

Dissertação de Mestrado apresentada como requisito  
parcial para obtenção do título de Mestre em  
Engenharia Química.

Área de Concentração: Pesquisa e Desenvolvimento  
de Processos

**Orientador:**

**Prof. Rafael de Pelegrini Soares, D.Sc.**

Porto Alegre, RS

2018

### CIP - Catalogação na Publicação

Schneider, Rafael

Aprimoramento do modelo F-SAC para aplicação na descrição de líquidos iônicos / Rafael Schneider. -- 2018.

53 f.

Orientador: Rafael de Pelegrini Soares.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Porto Alegre, BR-RS, 2018.

1. Modelos de atividade. 2. F-SAC. 3. Líquidos Iônicos. 4. IDAC. 5. VLE. I. de Pelegrini Soares, Rafael, orient. II. Título.

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação *Aprimoramento do modelo F-SAC para aplicação na descrição de líquidos iônicos*, elaborada por Rafael Schneider como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.

Comissão Examinadora:

---

Prof. André Rodrigues Muniz, Ph.D.

---

Prof.<sup>a</sup> Silvana Mattedi e Silva, D.Sc.

---

Prof.<sup>a</sup> Vírginia Serra Souza, D.



*Scientists make mistakes. Accordingly, it is the job of the scientist to recognize our weakness, to examine the widest range of opinions, to be ruthlessly self-critical. Science is a collective enterprise with the error-correction machinery often running smoothly.*

*Carl Sagan, The Demon-Haunted World: Science as a Candle in the Dark*





## AGRADECIMENTOS

---

Primeiramente gostaria de agradecer à minha mãe – Flávia Polla Schneider, meu pai – Clovis Schneider, e à toda minha família pelo apoio, incentivo e por fornecerem a base que permitiu que eu buscasse e obtivesse minha formação.

No caminho da vida, o mais importante é a jornada - não o destino final. Não posso deixar de agradecer àqueles que compartilharam a estrada até agora, verdadeiros amigos forjados para durar. Dentro do desafio de mudar de cidade, vir para a "capital", e percorrer todo o curso de Engenharia Química posso citar sem receios alguns dos principais: Adir Tavares da Silva Filho, Gustavo Leipnitz, Tasso Evangelista Pinto, André Luis Gusmão, Guilherme Braganholo Flôres, Cristhiane Jacques do Nascimento.

Também aos amigos que se juntaram para enfrentar desafios, e se mostraram fieis mesmo sob grandes adversidades: Vítor Neves da Fontoura, Lucas de Vitto, Luiz Eduardo Rodrigues, Émerson Rocha Luiz, Leonardo Pitta Klein. Aos colegas de laboratório que adicionaram alegria e companheirismo na busca do título de mestre: Eduardo Ribas Nowaczyk, Renan Pereira Gerber, Luis Fernando Baladão, Nicholas Camatti Oliveira, Anne Caroline Belusso, Maria Lina Strack, Fabrício Ferrarini, Lucas Tosin Paese, Josiel Dimas Fröelich.

Com quantos mestres se faz um mestre? Meu agradecimento especial para aqueles que me fizeram parte da construção de quem eu sou, aos meus professores que me auxiliaram na caminhada: na escola, no Instituto Sinodal da Paz em Santa Rosa, aos professores da engenharia química da UFRGS e aos demais mestres que encontrei além do curso e mestrado. A todos eles meu muito obrigado.

Ao meu orientador, Rafael de Pelegrini Soares pelo exemplo, apoio e motivação para conduzir este trabalho.



## RESUMO

---

Os líquidos iônicos são uma das principais apostas para revolucionar a química no século XXI. Em geral, apresentam propriedades como baixa pressão de vapor, alta estabilidade térmica, e ampla existência líquida e outras que os tornam interessantes para aplicações como solventes para extração, meio reacional e como meio catalítico. Estas propriedades permitem a redução da geração de efluentes industriais, o que os torna potenciais solventes verdes. O interesse recente aumentou a quantidade de ânions e cátions disponíveis para formar líquidos iônicos. Essa maior diversidade por um lado aumenta o potencial de aplicação industrial dos líquidos iônicos, mas por outro aumenta a carga de trabalho para obter as propriedades necessárias para projeto industrial destas novas substâncias.

Métodos preditivos podem ser utilizados para evitar a grande demanda de ensaios experimentais para obter essas propriedades. Entretanto modelos puramente preditivos, como o COSMO-RS, usualmente não obtém uma acurácia adequada para o uso industrial. Modelos que fazem uso de dados experimentais de misturas para estimar seus parâmetros, como o UNIFAC (Do) e o F-SAC, são predominantes na indústria. Esses modelos, que são modelos de coeficiente de atividade, permitem o cálculo de equilíbrio de fases e outras propriedades termodinâmicas.

Este trabalho teve como objetivo o desenvolvimento do modelo F-SAC para líquidos iônicos. Baseado em trabalhos anteriores, foram reestimados os parâmetros dos grupos de líquidos iônicos já existentes e adicionados novos grupos de cátions e ânions. Também foram geradas as primeiras curvas de equilíbrio líquido-vapor de misturas contendo líquidos iônicos com o F-SAC.

De forma geral, para os 1-alkil-3-etil-imidazólios, foi obtido um  $R^2$  de 0.9794 e o valor de AAD de 0.1721 para 1514 misturas com o modelo F-SAC, superior ao encontrado para o UNIFAC (Do). Para o piridínio e o pirrolidínio o F-SAC obteve, respectivamente, um  $R^2$  de 0.9281 e 0.9837 e um valor de AAD de 0.2749 e 0.0962. Com este trabalho é possível formar 24 diferentes líquidos iônicos base com o uso de 33 parâmetros eletrostáticos estimados e 22 parâmetros geométricos no F-SAC. Para o mesmo objetivo o modelo UNIFAC (Do) necessitaria de 180 parâmetros binários e 26 parâmetros individuais – todos estimados. Ou seja, o F-SAC, nesse caso, precisou estimar apenas 27% do número de parâmetros que o UNIFAC (Do).

**Palavras-chave:** Líquidos Iônicos, F-SAC, IDAC, VLE, modelo de atividade



## ABSTRACT

---

Ionic Liquids are one of the most promising fields to revolutionize chemistry in the 21<sup>st</sup> century. In general, they show properties like negligible vapor pressure, high thermal stability, wide liquid existence turn them interesting for applications as solvents for extraction, as reactional and catalytic media. These properties allow a reduction in industrial effluent production, making them eligible green solvents. Recent interest expanded the number of anions and cations available to compose Ionic. This great diversity enhances the industrial application potential of Ionic Liquids, while increases the workload needed for obtaining properties of these new substances needed for industrial project.

Predictive methods can be used to avoid the demand of experiments to obtain these properties. Purely predictive methods, as COSMO-RS, are usually not accurate enough for industrial use. Models use experimental data from mixtures for parameter estimation like UNIFAC (Do) and F-SAC, are predominant in the industry. Activity coefficient models like these allow the solving of phase equilibria and other thermodynamic properties.

This work aimed at developing the F-SAC model for Ionic Liquids. Based on previous works, the already existing parameters for Ionic Liquid groups were reestimated and new cation and anion groups were added. In addition, the first vapor-liquid equilibrium curves for mixtures containing Ionic Liquids were created for the F-SAC model.

For 1-alkyl-3-ethyl-imidazoliums, an overall  $R^2$  of 0.9794 and AAD of 0.1721 for 1514 mixtures was obtained, superior to UNIFAC (Do) values. For pyridinium and pyrrolidinium, F-SAC achieved, respectively,  $R^2$  of 0.9281 and 0.9837 and AAD of 0.2749 and 0.0962. With this work it is possible to form 24 different base Ionic Liquids with 33 estimated electrostatic parameters and 22 geometric parameters with F-SAC. For the same purpose, UNIFAC (Do) would need 180 binary parameters and 23 individual parameters – all estimated. For this particular case the F-SAC model needed to estimate only 27% of the parameter number UNIFAC (Do) needed.

**Keywords: Ionic Liquids, F-SAC, IDAC, VLE, activity model**



# SUMÁRIO

---

|       |                                                                                  |    |
|-------|----------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1     | Introdução .....                                                                 | 1  |
| 1.1   | Motivação e Objetivos.....                                                       | 2  |
| 1.2   | Estrutura do Trabalho.....                                                       | 3  |
| 2     | Revisão Bibliográfica.....                                                       | 5  |
| 2.1   | Prospectos futuros de aplicações e pesquisas correntes de Líquidos Iônicos ..... | 6  |
| 2.2   | Usos industriais já existentes de Líquidos Iônicos .....                         | 8  |
| 2.3   | Propriedades termofísicas de Líquidos Iônicos.....                               | 11 |
| 2.3.1 | Temperaturas de fusão e decomposição.....                                        | 12 |
| 2.3.2 | Densidade.....                                                                   | 13 |
| 2.3.3 | Viscosidade .....                                                                | 14 |
| 2.3.4 | Capacidade Calorífica.....                                                       | 14 |
| 2.3.5 | Tensão Superficial.....                                                          | 15 |
| 2.3.6 | Volatilidade, Pressão de vapor e Entalpia de vaporização.....                    | 16 |
| 2.4   | Efeitos de aromaticidade em Líquidos Iônicos .....                               | 16 |
| 2.5   | Ligações de Hidrogênio em Líquidos Iônicos.....                                  | 18 |
| 2.6   | Aplicações de modelos termodinâmicos à Líquidos Iônicos .....                    | 22 |
| 2.7   | Equações de Estado.....                                                          | 25 |
| 2.7.1 | Regras de Mistura .....                                                          | 26 |
| 2.7.2 | Modelos de Atividade (Gibbs de Excesso) .....                                    | 26 |
| 2.8   | A Formulação do F-SAC adaptada ao uso de Líquidos Iônicos .....                  | 29 |
| 3     | Metodologia .....                                                                | 33 |
| 3.1.1 | Definição de Grupos .....                                                        | 33 |
| 3.2   | Nova estimativa dos parâmetros dos LIs.....                                      | 37 |
| 3.3   | Adição de novos cátions – piridínio e pirrolidíneo .....                         | 38 |
| 3.4   | Grupos de líquidos iônicos existentes .....                                      | 38 |





|     |                                                                                                                          |    |
|-----|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 3.5 | Desenvolvimento de código para trabalho com o modelo UNIFAC (Do), de forma a ser facilmente expandido (UNIFAC_NEW) ..... | 40 |
| 4   | Resultados e discussões .....                                                                                            | 43 |
| 4.1 | Avaliação da capacidade preditiva do F-SAC para VLE para [RMIM][BTI] .....                                               | 46 |
| 4.2 | Avaliação da capacidade preditiva do F-SAC para VLE para [RMIM][BF <sub>4</sub> ] .....                                  | 50 |
| 4.3 | Equilíbrio líquido-líquido.....                                                                                          | 50 |
| 4.4 | Entalpias de excesso .....                                                                                               | 52 |
| 4.5 | Novos cátions: piridíneo e pirrolidíneo .....                                                                            | 53 |
| 5   | Considerações Finais .....                                                                                               | 55 |
| 5.1 | Trabalhos futuros.....                                                                                                   | 55 |
| 5.2 | Trabalhos derivados .....                                                                                                | 56 |
|     | Referências Bibliográficas .....                                                                                         | 59 |
|     | Anexos .....                                                                                                             | 74 |
|     | Anexo A: Equação de Estado genérica .....                                                                                | 74 |
|     | Anexo B: Regra de mistura de van der Waals .....                                                                         | 75 |



## LISTA DE FIGURAS

---

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1-1 Três fases líquidas em coexistência: orgânica, aquosa e líquido iônico separadas pelas diferenças de massa específica.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 1  |
| Figura 2-1 Cátion e ânions típicos de líquidos iônicos. Adaptado de JOSHI e ANDERSON (2012).....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 5  |
| Figura 2-2 Esquema do processo integrado Difasol/Dimersol. Adaptado de PLECHKOVA e SEDDON (2008).....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 9  |
| Figura 2-3 Reação de isomerização com uso de líquidos iônicos da Eastman Chemical Company- adaptado de PLECHKOVA e SEDDON (2008).....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 10 |
| Figura 2-4 Reação do processo BASIL – adaptado de PLECHKOVA e SEDDON (2008) .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 11 |
| Figura 2-5 Dados disponíveis no banco de dados ILThermo em agosto de 2017 .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 12 |
| Figura 2-6 Far-IR de (1) 1,2,3-trimetilimidazólio (323K); (2) 1,3-dimetilimidazólio (323K); (3) 1,2-dimetilimidazólio (383K); (4) 1-metilimidazólio (383K) com o ânion bis(trifluorometilsulfonil)imida – retirado de WULF, FUMINO e LUDWIG (2010).....                                                                                                                                                                                                                                        | 21 |
| Figura 2-7 Cátion 1-butil-3-metilimidazólio, [BMIM] ou ainda [C4C1im], retirado de HUNT, KIRCHNER e WELTON (2006).....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 21 |
| Figura 2-8 Predição da solubilidade de [EMIM][BTI] (esquerda) e [BMIM][BTI] (direita) em CO <sub>2</sub> . Símbolos são dados experimentais de (RAEISSI e PETERS, 2009) e linhas são os cálculos soft-SAFT. Retirado de LLOVELL, VALENTE, et al. (2011) .....                                                                                                                                                                                                                                  | 22 |
| Figura 2-9 Solubilidade de álcoois em [BMIM][BTI]. À esquerda: diagrama de composição com a pressão de mistura de metanol e [BMIM][BTI] a 303K (losangos) e 313K (quadrados). À direita: diagrama de composição com a pressão de mistura de etanol e [BMIM][BTI] a 303K (losangos) e 313K (quadrados). Símbolos são dados experimentais de (VEREVKIN, SAFAROV, et al., 2005), as linhas são valores calculados através do modelo soft-SAFT. Retirado de LLOVELL, VALENTE, et al. (2011). ..... | 23 |
| Figura 2-10 Matriz de parâmetros do UNIFAC (Do) para líquidos iônicos. Adaptada de HECTOR e GMEHLING (2014).....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 24 |
| Figura 2-11 Diagrama de fases demonstrando o comportamento das EoS cúbicas no entorno do ponto crítico. Adaptado de ADEWUMI .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 25 |
| Figura 2-12: Contato entre duas moléculas de acordo com o princípio do modelo COSMO-RS, onde o verde representa regiões neutras, o vermelho regiões de carga negativa (e carga induzida positiva), e os tons azulados representam regiões de carga positiva – retirado de Gerber (2012).....                                                                                                                                                                                                   | 28 |
| Figura 2-13: Perfil- $\sigma$ para as moléculas de benzeno e acetona, calculados conforme descrito em Gerber e Soares (2012) - retirado de Gerber (2012). .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 29 |



|                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 2-14: Representação dos pontos de cálculo do perfil- $\sigma$ pelo método COSMO na superfície de van der Waals para o etanol, onde o verde representa regiões neutras, o vermelho regiões de carga negativa (e carga induzida positiva), e os tons azulados representam regiões de carga positiva..... | 32 |
| Figura 3-1: Perfil- $\sigma$ discreto calculado pela metodologia COSMO(a) e sua representação contínua(b).                                                                                                                                                                                                    | 34 |
| Figura 3-2 Grupos que compõe o [EMIM] [BTI] no F-SAC, onde o verde representa regiões neutras, o vermelho regiões de carga negativa (e carga induzida positiva), e os tons azulados representam regiões de carga positiva e os círculos representam os grupos utilizados para representar a estrutura.....    | 35 |
| Figura 3-3 Grupos que compõe o [HMIM] [BTI] no F-SAC, onde o verde representa regiões neutras, o vermelho regiões de carga negativa (e carga induzida positiva), e os tons azulados representam regiões de carga positiva e os círculos representam os grupos utilizados para representar a estrutura.....    | 35 |
| Figura 3-4 Tela inicial do F-SAC Optimizer. Retirado de (POSSANI, 2014) .....                                                                                                                                                                                                                                 | 36 |
| Figura 3-5 Representação das superfícies de van der Waals dos cátions-base utilizados, onde o verde representa regiões neutras, o vermelho regiões de carga negativa (e carga induzida positiva), e os tons azulados representam regiões de carga positiva.....                                               | 39 |
| Figura 3-6 Representação das superfícies de van der Waals dos ânions utilizados, onde o verde representa regiões neutras, o vermelho regiões de carga negativa (e carga induzida positiva), e os tons azulados representam regiões de carga positiva.....                                                     | 39 |
| Figura 3-7 Comparação entre as implementações para o modelo UNIFAC (Do): implementação anterior – ímpares, UNIFAC_new - pares. Para moléculas que formam ligação de hidrogênio (1 e 2) e que não formam ligação de hidrogênio (3 e 4).....                                                                    | 41 |
| Figura 4-1 Comparação dos valores de IDAC calculados pelos modelos F-SAC (1) e UNIFAC (Do) (2) com os valores experimentais para LI baseados em 1-álquil-1-metilimidazólio com os ânions [BF <sub>4</sub> ], [CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ] e [BTI] .....                                                 | 44 |
| Figura 4-2 Comparação dos valores de IDAC calculados pelos modelos F-SAC com os valores experimentais para LI baseados em 1-álquil-1-metilimidazólio com os ânions [CL], [TCB], [TFA], [SCN] e [C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OSO <sub>3</sub> ].....                                                         | 45 |
| Figura 4-3 Equilíbrio líquido-vapor para o hexano (1) com (2): [HMIM] [BTI] (a) e [OMIM] [BTI] (b) a 353K.....                                                                                                                                                                                                | 47 |
| Figura 4-4 Equilíbrio líquido-vapor para (1): octano (a) e octeno (b); com [BMIM] [BTI] (2). .....                                                                                                                                                                                                            | 47 |
| Figura 4-5 Equilíbrio líquido-vapor para o ciclohexano (1) com (2): [EMIM] [BTI] (a), [BMIM] [BTI] (b) e [HMIM] [BTI] (c) a 353K. ....                                                                                                                                                                        | 48 |
| Figura 4-6 Equilíbrio líquido-vapor para o ciclohexeno (1) com (2): [EMIM] [BTI] (a) e [HMIM] [BTI] (b) a 353K. ....                                                                                                                                                                                          | 49 |



|                                                                                                                                                                     |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 4-7 Equilíbrio líquido-vapor para o benzeno (1) com (2): [EMIM] [BTI] (a) e [BMIM] [BTI] (b); e tolueno (1) com [BMIM] [BTI] (2) (c). .....                  | 50 |
| Figura 4-8 Equilíbrio líquido-vapor para o benzeno (1) com (2): [EMIM] [BF <sub>4</sub> ] (a), [BMIM] [BF <sub>4</sub> ] (b) e [HMIM] [BF <sub>4</sub> ] (c). ..... | 51 |
| Figura 4-9 Equilíbrio líquido-líquido para o 1-octeno (1) / (2) [HMIM] [BTI] a 101.3kPa. Dados experimentais de AHOSSEINI, SENSENICH, et al. (2010). .....          | 51 |
| Figura 4-10 Entalpia de excesso para: (1) metilciclohexano (a) e octano (b) e (2) [HMIM][BTI] a 363K. ....                                                          | 52 |
| Figura 4-11 Entalpia de excesso para: benzeno(1) /[EMIM][BTI](2) (a) a 323K e tolueno(1)/[BMIM][BTI](2) (b) a 363K. ....                                            | 52 |
| Figura 4-12 Entalpia de excesso para: (1) heptano a 363K (a) e hexeno a 413K (b) e (2) [BMIM][CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ]. ....                               | 53 |
| Figura 4-13 Entalpia de excesso para [EMIM][BF <sub>4</sub> ] (1) / [HMIM][BF <sub>4</sub> ] (2) a 303K. ....                                                       | 53 |
| Figura 4-14 Comparação dos valores de IDAC calculados pelos modelos F-SAC (1) e UNIFAC (Do) (2) com os valores experimentais para LI baseados piridínio .....       | 54 |
| Figura 4-15 Comparação dos valores de IDAC calculados pelos modelos F-SAC (1) e UNIFAC (Do) (2) com os valores experimentais para LI baseados pirrolidínio .....    | 54 |





## LISTA DE TABELAS

---

|                                                                                                                                        |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 4-1 Parâmetros eletrostáticos obtidos com dados de IDAC neste trabalho .....                                                    | 43 |
| Tabela 4-2 Parâmetros geométricos dos subgrupos deste trabalho.....                                                                    | 44 |
| Tabela 4-3 Número de pontos, coeficiente de correlação e AAD para os grupos ânions de LI sem comparativo com o UNIFAC .....            | 45 |
| Tabela 4-4 Quadro comparativo de número de pontos, coeficiente de correlação e AAD para os grupos ânions presentes no UNIFAC (Do)..... | 45 |
| Tabela 4-5 Parâmetros para a ligação de hidrogênio entre ânions e a água no F-SAC .....                                                | 46 |



## LISTA DE SÍMBOLOS

---

$\alpha'$  = misfit energy constant, kcal Å<sup>4</sup>/(mol e<sup>2</sup>).  
 $\Delta W_{m,n}$  = total energy for the segments pair  $m, n$ , kcal/mol.  
 $\Gamma_m$  = segment  $m$  activity coefficient.  
 $\gamma_i^{comb}$  = combinatorial contribution to molecule  $i$  activity coefficient.  
 $\gamma_i^{res}$  = residual contribution to molecule  $i$  activity coefficient.  
 $\gamma_i$  = molecule  $i$  activity coefficient.  
 $v_k^{(i)}$  = number of subgroups of type  $k$  in molecule  $i$ .  
 $\sigma_m$  = segment  $m$  induced charge density, e/Å<sup>2</sup>.  
 $\sigma_k^+$  = functional group  $k$  positive induced charge density, e/Å<sup>2</sup>.  
 $\sigma_k^-$  = functional group  $k$  negative induced charge density, e/Å<sup>2</sup>.  
 $E_{m,n}^{HB}$  = hydrogen bond formation energy for the segments pair  $m, n$ , kcal/mol.  
 $F_i$  = molecule  $i$  surface fraction in mixture.  
 $n_i$  = molecule  $i$  total number of segments.  
 $p_i q_i$  = sigma profile for molecule  $i$ .  
 $p_k Q_k$  = sigma profile for functional group  $k$ .  
 $q$  = universal normalization area parameter, Å<sup>2</sup>.  
 $q_i$  = molecule  $i$  total surface area, Å<sup>2</sup>.  
 $Q_k$  = subgroup  $k$  total surface area, Å<sup>2</sup>.  
 $Q_k^+$  = functional group  $k$  positive induced area, Å<sup>2</sup>.  
 $Q_k^-$  = functional group  $k$  negative induced area, Å<sup>2</sup>.  
 $Q_k^0$  = functional group  $k$  neutral area, Å<sup>2</sup>.  
 $R$  = ideal gas constant, kcal/(mol K).  
 $r_i$  = molecule  $i$  total volume, Å<sup>3</sup>.  
 $R_k$  = subgroup  $k$  volume, Å<sup>3</sup>.  
 $V_i$  = molecule  $i$  volume fraction in mixture.  
 $V'_i$  = molecule  $i$  modified volume fraction in mixture.  
 $x_i$  = component  $i$  mole fraction in solution.  
 $y_i$  = component  $i$  mole fraction in vapor.

## Siglas:

|                             |                                                                                    |
|-----------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|
| AAD                         | desvio médio absoluto ( <i>average absolute deviation</i> )                        |
| BASF                        | <i>Badische Anilin &amp; Soda Fabrik</i>                                           |
| BASIL                       | <i>Biphasic Acid Scavenging utilising Ionic Liquids</i>                            |
| COSMO                       | <i>Conductor like Screening Model</i>                                              |
| COSMO-RS                    | <i>Conductor like Screening Model for Real Solvents</i>                            |
| COSMO-SAC                   | <i>Conductor like Screening Model Segmented Activity Coefficients</i>              |
| C <sub>p</sub>              | Capacidade calorífica à pressão constante                                          |
| C <sub>p</sub> <sup>E</sup> | Capacidade calorífica à pressão constante de excesso                               |
| csv                         | <i>comma separated values</i>                                                      |
| DDB                         | <i>Dortmund Data Bank</i>                                                          |
| DFT                         | Teoria do funcional da densidade ( <i>Density functional theory</i> )              |
| DSC                         | Varredura diferencial de calorimetria ( <i>differential scanning calorimetry</i> ) |
| EoS                         | Equação de Estado                                                                  |



|              |                                                                                                |
|--------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|
| F-SAC        | <i>Functional Segment Activity Coefficient</i>                                                 |
| GAMESS       | General Atomic and Molecular Electronic Structure System                                       |
| He           | entalpia de excesso                                                                            |
| IDAC         | coeficiente de atividade à diluição infinita ( <i>infinite dilution activity coefficient</i> ) |
| IFP          | <i>Institut Français du Pétrole</i>                                                            |
| LIIs         | líquidos iônicos                                                                               |
| LITEs        | líquidos iônicos de tarefa específica                                                          |
| LLE          | equilíbrio líquido-líquido                                                                     |
| LVPP         | Laboratório Virtual de Predição de Propriedades                                                |
| MNDO         | <i>Modified Neglect of Diatomic Overlap</i>                                                    |
| MOPAC        | <i>Molecular Orbital Package</i>                                                               |
| NIST         | <i>National Institute of Standards and Technology</i>                                          |
| NRTL         | <i>non-random two-liquid model</i>                                                             |
| SCMR         | <i>self-consistent mixing rule</i>                                                             |
| SLE          | equilíbrio sólido-líquido ( <i>solid-liquid equilibria</i> )                                   |
| soft-SAFT    | <i>soft statistical associating fluid theory</i>                                               |
| UMR          | <i>univesal mixing rule</i>                                                                    |
| UNIFAC       | <i>UNIQUAC Functional-group Activity Coefficients</i>                                          |
| UNIFAC (Do)  | <i>Modified UNIFAC (Dortmund)</i>                                                              |
| UNIFAC_new   | implementação do UNIFAC (Do) realizada ao longo deste trabalho                                 |
| UNIFAC(PSRK) | <i>Predictive Soave-Redlich-Kwong Equation of State</i>                                        |
| UNIQUAC      | <i>UNIversal QUAsiChemical</i>                                                                 |
| VLE          | equilíbrio líquido-vapor                                                                       |

## Líquidos Iônicos:

A simbologia de líquidos iônicos encapsula os íons entre colchetes, e o líquido iônico é expresso pela concatenação cátion/ânion:

|                                                   |                                                  |
|---------------------------------------------------|--------------------------------------------------|
| [CL]                                              | ânion cloreto                                    |
| [BF <sub>4</sub> ]                                | tetrafluoroborato                                |
| [TCB]                                             | tetracianoborato                                 |
| [CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ]                | metanossulfonato                                 |
| [CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ]                | trifluorometanossulfonato                        |
| [C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OSO <sub>3</sub> ] | etilsulfato                                      |
| [SCN]                                             | tiocianato                                       |
| [TFA]                                             | trifluoroacetato                                 |
| [PF <sub>6</sub> ]                                | hexafluorofosfato                                |
| [BTI]                                             | bis(trifluorometanosulfonil)imida                |
| [RMIM]                                            | família de cátions de 1-alquil-3-metilimidazólio |
| [EMIM]                                            | cátion 1-etil-3-metilimidazólio                  |
| [BMIM]                                            | cátion 1-butil-3-metilimidazólio                 |
| [HMIM]                                            | cátion 1-hexil-3-metilimidazólio                 |
| [OMIM]                                            | cátion 1-octil-3-metilimidazólio                 |
| [PY]                                              | cátion-base pirídinio                            |
| [EPY]                                             | cátion etilpirídinio                             |
| [BMPY]                                            | cátion 1-butil-4-metilpiridínio                  |
| [MMPYRR]                                          | cátion N-metil-N-metilpirrolidínio               |
| [PROPMPYRR]                                       | cátion N-propil-N-metilpirrolidínio              |



|             |                                     |
|-------------|-------------------------------------|
| [BMPYRR]    | cation N-butyl-N-metilpirrolidínio  |
| [PENTMPYRR] | cation N-pentil-N-metilpirrolidínio |
| [HMPYRR]    | cation N-hexil-N-metilpirrolidínio  |
| [OMPYRR]    | cation N-octil-N-metilpirrolidínio  |
| [DMPYRR]    | cation N-decil-N-metilpirrolidínio  |



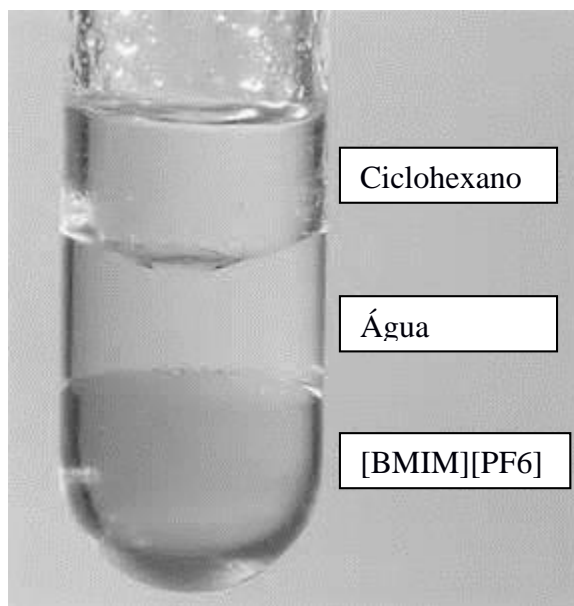


## 1 INTRODUÇÃO

---

Os processos utilizados pela indústria ocorrem predominantemente em meios aquosos ou orgânicos. Como consequência, derramamentos, vazamentos e outros incidentes com os efluentes industriais provocam grande impacto no ambiente. A diluição de efluentes e rejeitos no ambiente tem efeitos desastrosos tanto no ambiente e quanto na sociedade em seu entorno. Visando reduzir os impactos da ação humana no ambiente foram propostos os 3 R's – Reduzir, Reutilizar, Reciclar. Neste âmbito, os processos industriais já reciclam e reutilizam solventes não só por fins ambientais, mas principalmente econômicos. O desafio, hoje, é reduzir a geração de efluentes e, por consequência, o potencial poluidor decorrente das indústrias de transformação.

As propriedades características dos líquidos iônicos, em geral baixa pressão de vapor e alta estabilidade térmica, os tornam solventes com baixo teor poluidor. São capazes de formar fases líquidas em equilíbrio com fases aquosas e orgânicas como representado na Figura 1-1 para o caso do hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio, que apresenta massa específica maior que a encontrada em fases aquosas. São capazes de resistir a condições de altas temperatura e pressão. Essas qualidades propiciam seu uso como solventes para diversos processos industriais – com redução de efluentes – sendo, portanto, denominados solventes verdes. (EARLE e SEDDON, 2002).



*Figura 1-1 Três fases líquidas em coexistência: orgânica, aquosa e líquido iônico separadas pelas diferenças de massa específica.*

Usos industriais para líquidos iônicos já existem, ainda que em pequeno número, porém com grande potencial para crescimento. O meio científico tem demonstrado grande interesse na pesquisa de propriedades e possíveis aplicações para os líquidos iônicos – em especial após serem protagonistas do Nobel de Química em 2005. Entretanto o desenvolvimento de aplicações ainda é embasado em uma abordagem tentativa-e-erro, mantendo o progresso em marcha lenta. Essa dificuldade está, em parte, na falta de ferramentas termodinâmicas para representar as misturas formadas pelos LIs nas diversas aplicações propostas (PLECHKOVA e SEDDON, 2008).

Apenas para perceber o potencial dessas substâncias, já existem pesquisas para fazer uso dos líquidos iônicos para a captura de dióxido de carbono da atmosfera de Marte, cerca de 95% da composição da mesma, para a produção de propelentes de foguetes para saída da atmosfera e para a produção de oxigênio para suporte à vida. Dentro do ambiente de viagens espaciais mais longas, se busca desenvolver sistemas de controle ambiental e suporte à vida com abordagem integrada de dióxido de carbono em circuito fechado, umidade e remoção de contaminantes. A abordagem de contato líquido, com uso de líquido iônico, para absorver dióxido de carbono, a umidade e os contaminantes também vem sendo estudada (MUSCATELLO *et al.*, 2011; MUSCATELLO *et al.*, 2016; YATES, *et al.*, 2016).

## 1.1 MOTIVAÇÃO E OBJETIVOS

O desenvolvimento de uma nova tecnologia de processo não é tarefa simples. A partir de aplicações teóricas, é preciso passar por experimentos de bancada, para então se desenvolver tecnologia em escala piloto e só então finalmente gerar um novo processo em uma realidade comercial. Se para novas versões de tecnologias já conhecidas esse procedimento pode ser complexo, se torna ainda mais ao mudar a natureza de meio e inserir líquidos iônicos dentro de propostas. Os desafios de adotar líquidos iônicos (LIs) em processos industriais começaram a ser enfrentados nas duas últimas décadas. Apesar de existirem *cases* de sucesso, incluindo um prêmio Nobel, o desenvolvimento ainda anda em marcha lenta. Parte da dificuldade está na falta de ferramentas termodinâmicas para representar as misturas formadas pelos LIs nas diversas aplicações propostas.

O desenvolvimento de modelos termodinâmicos é necessário para permitir que processos com LIs sejam modelados e simulados dentro de simuladores de processo. Essa técnica permitiria uma melhoria na concepção de projetos e aplicações industriais com esses componentes. O uso de modelos de energia de Gibbs de excesso, também chamados de modelos de coeficiente de atividade, tanto assumindo uma fase vapor ideal quanto acoplado a regras de mistura em equações cúbicas de estado, é uma prática dominante na indústria e na academia, mesmo com a concorrência de modelos do tipo SAFT

(LLOVELL *et al.*, 2011; PADUSZYNSKI e DOMANSKA, 2012). Para LIs, várias dessas abordagens, como será tratado no próximo capítulo, já tiveram algum êxito.

O objetivo central desse trabalho foi estender o modelo de coeficiente de atividade F-SAC (*Functional-Segment Activity Model*) para líquidos iônicos (SOARES e GERBER, 2013; SOARES, GERBER, *et al.*, 2013). As razões dessa escolha podem ser simplificadas em dois eixos: o F-SAC é um modelo relativamente novo desenvolvido pelo grupo de pesquisa onde este trabalho está inserido e que demonstra potencial de aplicação; e líquidos iônicos são substâncias com complexidade intrínseca que estão sob grande escrutínio do meio científico nos últimos anos. Em trabalhos anteriores o F-SAC já fora utilizado para líquidos iônicos (SCHNEIDER, 2015), porém os resultados encontrados não apresentaram a melhor qualidade. Esse trabalho se construiu como a continuação e aprimoramento deste trabalho anterior, onde foram corrigidas falhas encontradas e foi ampliado o escopo.

## 1.2 ESTRUTURA DO TRABALHO

Os capítulos estão estruturados da seguinte forma.

No segundo capítulo é exposta a revisão bibliográfica. São abordados os líquidos iônicos em específico. Sua história e seu desenvolvimento é brevemente revisado. Algumas das aplicações existentes e em desenvolvimento são expostas com o fim de demonstrar a potencialidade dessas substâncias. Suas propriedades de interesse e que podem – ou não – ser importantes neste trabalho foram percorridas sobre natureza e comportamento. As abordagens termodinâmicas já realizadas são expostas visando nos proporcionar um *benchmark* ao qual possamos comparar os desenvolvimentos utilizando o F-SAC. Por fim, abordamos a aplicação do modelo F-SAC aos líquidos iônicos. Os conceitos de equação de estado, regras de mistura e modelo de energia de Gibbs de excesso (também chamados de modelos de atividade) são revisitados para contextualizar este trabalho dentro da termodinâmica. Demonstra-se a formulação atual do modelo F-SAC, e as modificações conceituais e o procedimento de construção de grupos para que este modelo trabalhar com líquidos iônicos são abordadas.

O terceiro capítulo discorre sobre a metodologia do trabalho realizado. Se descreve as etapas de estimação de parâmetros e o desenvolvimento de ferramentas auxiliares – além da apresentação das ferramentas utilizadas já existentes.

O quarto capítulo apresenta os resultados deste trabalho através dos parâmetros obtidos e os desvios e correlações, trazendo ampla gama de figuras e diagramas de equilíbrio líquido-vapor para analisar os resultados e do comportamento do modelo F-SAC para líquidos iônicos.

No quinto capítulo são expostas as considerações finais deste trabalho, além da descrição de alguns trabalhos futuros que podem ser desenvolvidos a partir do que foi aqui iniciado.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Os líquidos iônicos têm sido foco de grande quantidade de estudos de suas propriedades, desenvolvimento e possíveis aplicações nos últimos 20 anos. Os ânions e cátions mais comuns nesse período podem ser vistos na Figura 2-1. Entretanto sua história é mais que centenária, com as primeiras menções remontando ao fim do século XIX. O primeiro composto em que foi observado esse comportamento foi o nitrato de etanolamônio, com um ponto de fusão entre 52°C e 55°C. Na temperatura ambiente, esse comportamento foi observado pela primeira vez para o nitrato de etilamina, com um ponto de fusão de 12°C (GABRIEL e WEINER, 1888; WALDEN, 1914). Neste ínterim, foram tratados como fluidos de bateria – opção natural de aplicação para substâncias de caráter eletrólito. Porém os LIs disponíveis interagiam com o ar, com a umidade do ambiente e com alumínio.

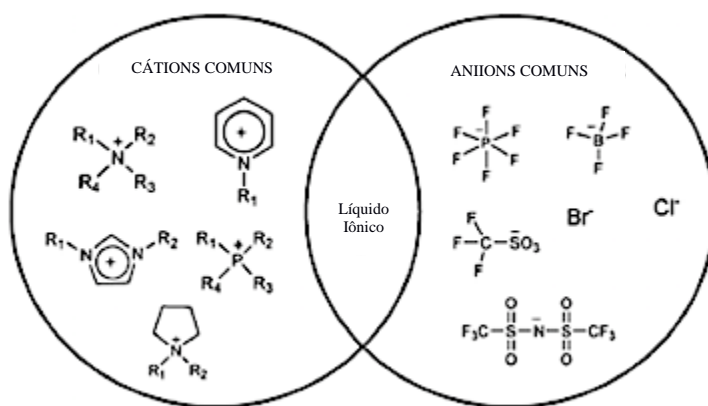


Figura 2-1 Cátion e ânions típicos de líquidos iônicos. Adaptado de JOSHI e ANDERSON (2012)

Para encontrar cátions e ânions menos reativos foi utilizada a técnica MNDO (*Modified Neglect of Differential Overlap*) de Dewar. Como resultado, os sais de 1,3-dialquilimidazólio demonstraram propriedades físico-químicas melhores que o piridínio, mantendo propriedades de interesse, como condutividade, viscosidade e a capacidade de solvatar compostos orgânicos, inorgânicos e organometálicos. Também era possível prepará-los com materiais comercialmente disponíveis (WILKES *et al.*, 1982; WILKES e ZAWOROTKO, 1992). Partindo dos sais de imidazólio, o 1-etil-3-metilimidazólio tornou-se o cátion preferido para pesquisas, usando o tetrafluoroborato e o acetato como ânions. A maior estabilidade permitiu o manuseio desses líquidos iônicos em ambiente aberto, fora de atmosfera inerte. Entretanto ocorre a absorção de água, o que demanda ambientes secos, porém a maior estabilidade facilitou o aumento das pesquisas com líquidos iônicos. Foi possível reduzir essa higroscopicidade com novos ânions como trifluorometanosulfonato, bis(trifluorometilsulfonyl)imida e

tris(trifluorometilsulfonil)metanida e o uso de cátions baseados em sais de fosfônio e pirrolidínio (GRÄTZEL, 2003).

O número de possíveis combinações entre cátions e ânions levou Seddon (1997) a sugerir o seu uso para a Química Verde e para processos industriais:

*“The reactions we have observed represent the tip of an iceberg - all the indications are that room-temperature ionic liquids are the basis of a new industrial technology. They are truly designer solvents: either the cation or the anions can be changed, if not at will, then certainly with considerable ease, in order to optimise such phenomena as the relative solubilities of the reactants and products, the reaction kinetics, the liquid range of the solvent, the cost of the solvent, the intrinsic catalytic behaviour of the media, and air-stability of the system. For the first time, it is possible to design a solvent to optimise a reaction (with control over both yield and selectivity), rather than to let the solvent dictate the course of the reaction.”*

A ampla possibilidade de formar líquidos iônicos, misturando diferentes ânions e cátions, colabora para a capacidade de “moldar” as propriedades do líquido iônico. Através da variação do ânion, do cátion, ou até na mudança do comprimento das cadeias alquílicas associadas pode ser possível obter propriedades físicas mais adequadas para determinadas reações ou processos (FREEMANTLE, 1998). Foi justamente essa particularidade, que permitiria um solvente ser otimizado para maximizar o rendimento, a pureza do produto isolado ou mesmo de forma a reduzir o custo do solvente – através da seleção de cátion e ânion, além da mistura de vários líquidos iônicos – que fez com que os líquidos iônicos ganhassem o prêmio “*Great British Innovation Vote*” como inovação futura favorita em 2013. Derrotou outras onze inovações, entre grafeno, terapia de genes e o computador *Raspberry Pi* (STOYE, 2013).

## 2.1 PROSPECTOS FUTUROS DE APLICAÇÕES E PESQUISAS CORRENTES DE LÍQUIDOS IÔNICOS

O grande interesse trouxe um amplo desenvolvimento de potenciais aplicações para líquidos iônicos. Desde solventes extrativos até meios catalíticos, foram propostos os mais diversos usos para diversos componentes de líquidos iônicos. Em especial a perspectiva de redução de emissões nos processos industriais, com a substituição de meios aquosos por meios de líquidos iônicos, associada à sua alta capacidade de recuperação e pressão de vapor frequentemente negligenciável, fomentaram esse interesse.

No processamento de metais, se observou uma melhora da eficiência extrativa em processos bifásicos associada com a redução do volume de correntes aquosas a serem processadas. Estudos utilizando líquidos iônicos de sais de imidazólio foram voltados à recuperação de terras raras e minérios de interesse, como urânio. Com a concentração de metais oriundos de grandes volumes de soluções aquosas em meios de líquido iônico é possível reduzir os efluentes gerados, e, de forma eficiente, reduzir a emissão de metais pesados no ambiente (ABBOTT *et al.*, 2011).

Metais preciosos como ouro e prata podem ser recuperados de resíduos de mineração ou mesmo no processo de reciclo de equipamentos eletrônicos com o auxílio de líquidos iônicos como o sulfato de hidrogênio 1-butil-3-metilimidazólio. Com o uso de sulfato de ferro III como oxidante e tiouréia como complexante, foram obtidos resultados análogos ao sistema de recuperação com ácido sulfúrico. Além da vantagem da facilidade de reciclo do líquido iônico, o processo se mostrou seletivo para os metais do minério (WHITEHEAD *et al.*, 2007).

Foram realizados experimentos substituindo os solventes orgânicos por líquidos iônicos como meio reacional na síntese enzimática de ésteres. A necessidade de “projetar” o solvente se percebeu pela variação da solubilidade da glicose entre os líquidos iônicos, com maior destaque à influência do ânion. Obteve-se altas conversões e altas regioseletividades para a acilação de mono e dissacarídeos, feito desafiante para a síntese química devido à similaridade das reatividades dos grupos hidroxila (YANG e HUANG, 2012).

No processamento de celulose, a baixa volatilidade, baixa flamabilidade, alta estabilidade térmica e a capacidade de ajustar propriedades físico-químicas são fatores de destaque para líquidos iônicos. Em especial, os líquidos iônicos com base em carboxilatos tem se destacado para essas aplicações (ZHAO *et al.*, 2012).

Nos últimos anos, vem sendo reduzido o teor de enxofre nos combustíveis, tanto diesel quanto gasolina. Os processos de hidrodessulfurização que ocorrem nas refinarias exigem a produção de grandes quantidades de gás hidrogênio, que é altamente inflamável e permeia através de tubulações, causando fraturas. O uso de líquidos iônicos para atuar na dessulfurização de combustíveis vem sendo investigado por diversos autores. Entre as vantagens obtidas, pode-se citar a redução de custos operacionais, a redução de efluentes e o uso de solventes não-inflamáveis e a conseguinte redução do risco da operação. (HANSMEIER *et al.*, 2011).

Nanofluidos são fluidos de transferência de calor formados pela dispersão de material nanométrico - partículas, bastões ou tubos - em fluidos tradicionalmente usados para a transferência de

calor. Uma proposta revolucionária está no uso de líquidos iônicos como fluidos de transferência de calor. Associado a descoberta que nanotubos de carbono podem ser misturados à líquidos iônicos para formar géis, abre-se a oportunidade para as mais diversas aplicações na ciência de materiais e transferência de calor. A possibilidade de mesclar a nanotecnologia com a versatilidade dos líquidos iônicos abre uma área completamente nova de pesquisas e aplicações para esses propostos “ionofluidos”. Já se observa que ionofluidos são capazes de obter maiores condutividades térmicas quando comparado ao líquido iônico de base, mantendo ou melhorando as propriedades interessantes dos líquidos iônicos: alta condutividade térmica, alta capacidade calorífica e a não volatilidade (RIBEIRO *et al.*, 2011).

Outra área em que os líquidos iônicos têm potencial de revolucionar são as microemulsões não-aquosas. São misturas termodinamicamente estáveis, isotrópicas e transparentes de, ao menos, um componente hidrofílico, um hidrofóbico e um anfifílico. Estudos com líquidos iônicos apróticos em microemulsões são quase que somente relacionados a substâncias baseadas no imidazólio. A microemulsão mais estudada até o momento é composta pelo LI 1-butil-3-metilimidazólio tetrafluoroborato [BMIM][BF<sub>4</sub>] como substituto à água, e o surfactante não-iônico TX-100 e óleo como fase apolar. De forma semelhante às microemulsões aquosas, a microestrutura de microemulsões com líquidos iônicos apresentou regiões de óleo-no-LI e regiões de LI-no-óleo. Esse fenômeno sozinho já seria suficiente para ensejar amplas pesquisas para o uso de tais microemulsões em processos extrativos. Estudos com outras fases óleo, com ciclohexano, tolueno e até benzeno foram reportados, tendo como resultado diagramas de fase semelhantes (ZECH *et al.*, 2011).

Em uma nova perspectiva para o reciclo de materiais têxteis, líquidos iônicos foram propostos para separar o algodão de poliéster de roupas e tecidos usados. O líquido iônico 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-ene acetato foi utilizado para dissolver os tecidos, de forma a ser possível separar as fibras de algodão. As fibras podem então ser tecidas em novos fios, e em novos tecidos, completando o reciclo do material (MICHUD *et al.*, 2015)

## 2.2 USOS INDUSTRIAIS JÁ EXISTENTES DE LÍQUIDOS IÔNICOS

Neil Winterton (*apud* FREEMANTLE, 1998) citou três principais fatores econômicos que tornam o uso industrial de líquidos iônicos interessante. Primeiro a maior seletividade das reações, a gerar menores resíduos e subprodutos. Segundo, taxas de reação mais vantajosas com catálise mais ativa e a redução do tamanho de planta e do custo. Por fim a redução de custo de energia e aumento de segurança da operação de processos, com menos etapas e condições mais suaves de temperatura e pressão.



O IFP (*Institut Français du Pétrole* -França) foi um dos pioneiros ao operar a primeira planta piloto com líquidos iônicos. O processo Dimersol, baseado em tecnologias tradicionais, consiste na dimerização de alquenos, tipicamente propeno (Dimersol-G) e butenos (Dimersol-X) em hexenos e octenos ramificados de maior valor. Este é um importante processo industrial, com trinta e cinco plantas em operação ao redor do mundo, com cada planta produzindo entre 20.000 e 90.000 toneladas por ano de dímeros, com uma produção anual total de 3.500.000 toneladas. As olefinas de cadeias mais longas produzidas no processo de dimerização são hidroformuladas para álcoois (*e.g.* isononanol): isononanol são então convertidos em dialquil ftalatos, usados como plastificantes para o policloreto de vinila (PVC). A reação de dimerização é catalisada por um complexo catiônico de níquel, de fórmula geral  $[LNiCH_2R_9][AlCl_4]$  ( $L = PR_3$ ), que é comumente operado sem solvente. Entretanto se descobriu que o catalisador apresenta maior atividade quando dissolvido em hidrocarbonetos aromáticos ou halogenados - indesejáveis no processo (OLIVIER-BOURBIGOU, FAVRE, *et al.*, 2010).

O uso de líquidos iônicos cloroaluminados como solventes para essas reações de dimerização catalisadas a níquel foi desenvolvida no IFP, especialmente por Yves Chauvin, *Nobel laureate*, e por Hélène Olivier-Bourbigou. A reação pode ocorrer como um sistema bifásico entre 215°C e 5°C, pois os produtos formam uma segunda camada que pode ser facilmente separada e os catalisadores permanecem seletivamente dissolvidos na fase de líquido iônico. A atividade do catalisador é maior do que ambos: o processo sem solvente e com sistemas de solventes convencionais. Além disso a seletividade para os dímeros desejados é aprimorada. Esse processo foi patenteado como o processo Difasol e pode ser

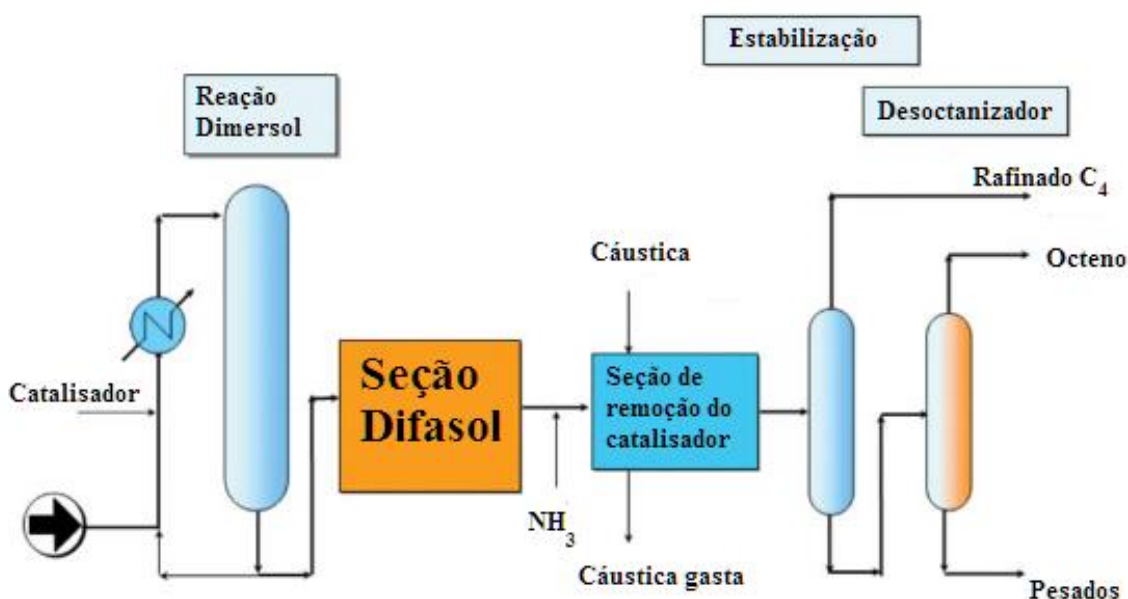


Figura 2-2 Esquema do processo integrado Difasol/Dimersol. Adaptado de PLECHKOVA e SEDDON (2008)

*retrofitted* para plantas Dimersol; sendo operado pelas Axens, uma subsidiária do IFP, e descrito na *Nobel lecture* de Chauvin (CHAUVE, 2005).

A Eastman Chemical Company foi a primeira a operar um processo com líquidos iônicos, para a isomerização de 3,4-epoxibut-1-eno a 2,5-dihidrofurano, iniciando em dezembro de 1996 em uma planta com capacidade de 1400 toneladas métricas por ano. Esta isomerização foi descoberta em 1988 e teve seu processo patenteado em 1999 (FALLING *et al.*, 1999). O processo requer um ácido de Lewis como catalisador e um líquido iônico base de Lewis, [P888 18]I, cuja reação é detalhada na Figura 2-3. É operado em três reatores contínuos tipo tanque agitado (CSTR), um evaporador de filme, um trem de destilação e um extrator líquido-líquido contínuo e em contracorrente para a recuperação de catalisador. A operação durou dezembro de 1996 a dezembro de 2004, sendo interrompido devido ao declínio da demanda mercadológica do produto.

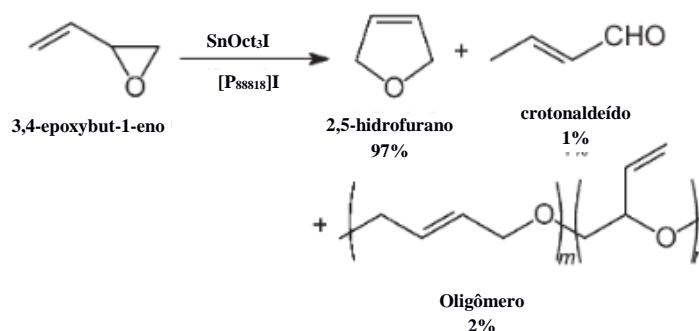


Figura 2-3 Reação de isomerização com uso de líquidos iônicos da Eastman Chemical Company- adaptado de PLECHKOVA e SEDDON (2008)

A BASF é, entre as gigantes da indústria, quem mais têm, publicamente, se esforçado na implementação de tecnologia de líquidos iônicos. Foi responsável pelo exemplo mais bem-sucedido de processo industrial utilizando líquidos iônicos, o processo BASIL (*Biphasic Acid Scavenging utilising Ionic Liquids*) anunciado em 2002 e demonstrado na Figura 2-4. Ele é utilizado para a produção do precursor do fotoiniciador genérico alcóxi-fenil-fosfinas. No processo original, trietilamina era utilizada para recuperar o ácido formado ao longo da reação, o que tornava a mistura reacional de difícil manuseio, pois o cloreto de trietilamina formava uma pasta densa e insolúvel. A substituição da trietilamina por 1-metilimidazólio resulta na formação de cloreto de 1-metilimidazólio, um líquido iônico, que se separa da mistura reacional como uma fase discreta. O ganho de espaço-tempo passa de 8 kg/(m<sup>3</sup>h) para 690.000 kg/(m<sup>3</sup>h), e o rendimento aumenta de 50% para 98%. A reação já é realizada em escala de multi-toneladas, demonstrando que o manuseio de grandes quantias de líquidos iônicos é possível. Outra iniciativa da

BASF é o uso de líquidos iônicos como *entrainers* para a quebra de azeótropos, como as misturas água-etanol e água-tetrahidrofurano, com redução dos custos de separação e reciclo (MAASE *et al.*, 2005).

A Central Glass Company foi a primeira companhia a produzir intermediários farmacêuticos com líquidos iônicos, através da reação de acoplamento de Sonogashira. Em um processo catalisado por paládio-cobre haletos de arilas e alquil- ou aril-alquinos podem ser transformados em alquinos alquil-, aril- e diaril-substituídos. A literatura descreve várias vezes o uso desta reação, mas sempre com o uso de [BMIM][PF<sub>6</sub>], que é indesejável pois o ânion hidrolisa e libera HF mesmo em condições amenas (SCHMID, BECK, *et al.*, 2004).

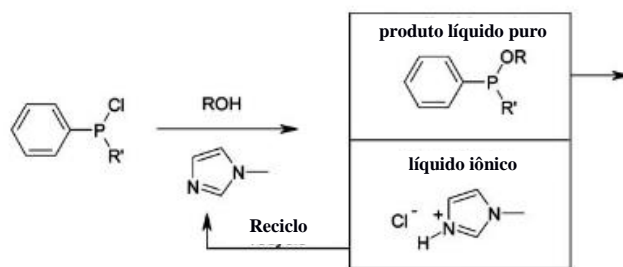


Figura 2-4 Reação do processo BASIL – adaptado de PLECHKOVA e SEDDON (2008)

A Petrochina testou em escala piloto e fez o *retrofit* de uma unidade de 65.000 toneladas por ano de alquilação de ácido sulfúrico na China. A reação, a alquilação do isobuteno, ocorre em um líquido iônico ácido forte de Lewis baseado no cloreto de alumínio (iii). O *retrofit* não apenas aumentou o rendimento do processo, mas aumentou a capacidade das unidades em 40%, de forma economicamente atrativa (LIU, ZHANG, *et al.*, 2006). Adaptação semelhante já está sendo adotada pela Chevron em uma unidade de ácido sulfúrico em Salt Lake City, Utah (BRELSFORD, 2016).

## 2.3 PROPRIEDADES TERMOFÍSICAS DE LÍQUIDOS IÔNICOS

Propriedades termofísicas são necessárias para o projeto de processos. Uma prática comum por parte de engenheiros químicos nas etapas iniciais do projeto de instalações industriais é sobredimensionar processos e equipamentos, levando em consideração as incertezas, tanto de projeto quanto dos próprios dados experimentais, para se evitar que as unidades não atendam as especificações. Portanto essas incertezas se tornam críticas para os cálculos de projetos, pois afetam diretamente os custos de construção e operação de plantas.

Existem uma infinidade de líquidos iônicos possíveis de serem gerados nas mais diversas misturas de ânions e cátions. A disponibilidade de propriedades termofísicas é extremamente importante para a

avaliação e disponibilidade para uso industrial. Neste âmbito, o banco de dados ILThermo – disponibilizado na *web* pelo NIST (KAZAKOV *et al.*; DONG *et al.*, 2007) – é extremamente útil e interessante. A Figura 2-5 traz o demonstrativo dos dados disponíveis no ILThermo, que contém informações de 1707 LIs diferentes, de mais de duas mil referências para componentes puros e sistemas binários e ternários. Essa coleção de dados experimentais facilita a busca e uso de informações termodinâmicas. Algumas das principais propriedades de líquidos iônicos serão descritas a seguir, com comentários sobre sua disponibilidade na literatura e as possíveis abordagens preditivas.

| ▼ Status                          |                |
|-----------------------------------|----------------|
| Last update:                      | August 7, 2017 |
| Ionic liquids:                    | 1707           |
| All compounds:                    | 3362           |
| References:                       | 2636           |
| Pure ionic liquid systems:        | 1365           |
| Binary mixture systems:           | 10714          |
| Ternary mixture systems:          | 2456           |
| Data points (pure ionic liquids): | 93946          |
| Data points (binary mixtures):    | 290553         |
| Data points (ternary mixtures):   | 136616         |
| Total data points:                | 521115         |

Figura 2-5 Dados disponíveis no banco de dados ILThermo em agosto de 2017

### 2.3.1 Temperaturas de fusão e decomposição

As temperaturas de fusão e de decomposição são algumas das propriedades mais interessantes dos líquidos iônicos, pois determinam a região de existência líquida dos fluidos e as potenciais aplicações como solventes. Foram relatadas, para maioria dos líquidos iônicos, amplas janelas de existência líquida, que chegam a abranger 200~300K, o que contrasta com a maioria dos fluidos orgânicos comuns (NGO, LECOMPTE, *et al.*, 2000). Esta propriedade permite aos líquidos iônicos o uso em faixas mais amplas de temperatura. Também, sua alta temperatura de decomposição permite que atuem como fluidos de armazenamento de calor, com capacidades de armazenamento de energia muito eficientes, incluindo seu uso na geração de energia elétrica termossolar (MOENS *et al.*, 2003; REDDY *et al.*, 2003). Essa propriedade é usualmente medida através da análise termogravimétrica (TGA). A literatura aponta que alterações no ânion tem forte efeito sobre a temperatura de decomposição, com pouca influência do cátion.

Em especial os líquidos iônicos de sais de halogênio possuem temperaturas de decomposição mais baixas. A diferença observada entre um líquido iônico halógeno e um comum chega a 150K (HUDDLESTON *et al.*, 2001). A composição da panela amostral utilizada para os experimentos de TGA apresetou efeitos nas medidas, que foram relatadas por alguns autores (NGO *et al.*, 2000), *e.g.* uma diferença de 100K é obtida se utilizadas panelas de alumínio ao invés de panelas de alumina, para líquidos iônicos contendo [PF6] devido ao efeito catalisador do alumínio. Ademais, o caráter endotérmico do processo de decomposição em panelas de alumina se torna exotérmico se usadas panelas de alumínio.

### 2.3.2 Densidade

Informações de densidade são fundamentais para o desenvolvimento de equações de estado, a principal ferramenta para a predição de propriedades termofísicas. Essas são usadas para o projeto de processos e desenvolvimento de modelos de soluções líquidas, o que torna a densidade e seu comportamento com temperatura e pressão uma das mais importantes propriedades para qualquer fluido. Além disso, são relevantes para diversas aplicações industriais, como mensuração de líquidos e o projeto de equipamentos variados, como condensadores, refreradores e trens de separação. Em pressão e temperatura ambiente a densidade da maioria dos líquidos iônicos se encontra entre 1.05 e 1.35 g/cm<sup>3</sup>. No banco de dados IL Thermo, a densidade é a propriedade com maior número de dados disponíveis, com 2533 relatos para líquidos iônicos puros. (KAZAKOV *et al.*)

Pela relevância da densidade e o grande número de possíveis líquidos iônicos, houve interesse no desenvolvimento de modelos para predição dessa propriedade. Uma das primeiras abordagens foi com o uso de métodos de contribuição de grupos. Gardas e Coutinho (2008) desenvolveram uma extensão do método de contribuição de grupos de Ye e Shreeve (2007) para o imidazólio, fosfônio, piridínio e pirrolidínio, obtendo Desvios Médios Percentuais de 0.45%, 1.49%, 0.41% e 1.57%, respectivamente. Métodos alternativos também foram propostos por outros autores (JACQUEMIN *et al.*, 2008; LAZZU'S, 2010; WANG *et al.*, 2010; VALDERRAMA *et al.*, 2009).

O uso da técnica COSMO-RS para predição de densidade de líquidos iônicos foi realizado por Palomar *et al.* (2007), obtendo um desvio médio de 1.7% para as substâncias estudadas através da conversão do volume ocupado por uma molécula (Å<sup>3</sup>/molécula) em volume molar (cm<sup>3</sup>/mol). Essa abordagem tem como vantagem o baixo custo computacional, de forma que seria atraente para propósitos industriais. Entretanto os resultados relatados são para uma quantidade reduzida de fluidos, para uma única temperatura e para condições de pressão atmosférica, de forma que conclusões sobre a capacidade preditiva desta abordagem não podem ser, ainda, inferidas.

### 2.3.3 Viscosidade

A viscosidade é uma das propriedades de transporte mais relevantes para o projeto e desenvolvimento de processos químicos. É necessária para o projeto de unidades industriais, na análise da eficácia de aplicações de fluidos em lubrificação, transferência de calor e massa, sistemas de bombeamento, e medição de fluxos através de equações em sistemas como placa de orifício.

A viscosidade dos líquidos iônicos é maior que a dos solventes orgânicos comumente usados em aplicações industriais. Este fator que afeta negativamente processos como bombeamento, mistura, agitação, e operações combinadas de transferência de calor e massa. Essa propriedade tornaria líquidos iônicos mais propícios a atuarem como lubrificantes do que solventes. Entretanto, a viscosidade dos LIs pode sofrer um ajuste fino através da combinação adequada de cátion-ânion, sendo possível obter uma viscosidade dentro da faixa desejada para cada aplicação, o que por sua vez demandaria que fossem coletados dados precisos de viscosidade para diferentes famílias de fluidos, e um maior entendimento das relações entre esta propriedade a força iônica intermolecular (CLOUGH *et al.*, 2015).

Modelos preditivos para a viscosidade de líquidos iônicos foram propostos como, por exemplo, modelos de contribuição de grupo pela abordagem *Orrick-Ekbar* e pela equação de *Vogel-Tammann-Fulcher*, além da abordagem QSPR para a estimativa de viscosidades de líquidos iônicos (MATSUDA *et al.*, 2007; GARDAS e COUTINHO, 2009; GARDAS e COUTINHO, 2008). Outro meio preditivo utilizado são as simulações moleculares, entretanto o progresso nesse campo tem sido problemático. O cálculo de viscosidade para LIs altamente viscosos é altamente desafiante, com obstáculos que superam a atual capacidade computacional (HU e MARGULIS, 2007). Foram encontrados comportamentos não-Newtonianos em nanoescala e ambientes locais heterogêneos, que são de reprodução árdua através de abordagens computacionais. Mesmo com o esforço de vários autores nas estimativas de viscosidades de líquidos iônicos por simulações moleculares, o procedimento permanece extremamente demandante computacionalmente e com pouca precisão para usos industriais.

### 2.3.4 Capacidade Calorífica

A maioria dos dados de capacidade calorífica ( $C_p$ ) para líquidos iônicos foram obtidos através da técnica DSC (*Differential Scanning Calorimetry*). Os efeitos da pressão sobre a  $C_p$  ainda não foram devidamente estudados. O fato de líquidos iônicos serem uma nova classe de solventes com grande variabilidade, dificulta o processo de obtenção de dados experimentais precisos em amplas faixas de temperatura e pressão. As incertezas nos valores de  $C_p$  podem provocar um sobredimensionamento de trocadores de calor no *design* de processos químicos, decorrendo em elevado custo de construção e operação, o que

poderia impedir aplicações industriais. Vários métodos para a estimação do valor de  $C_p$  para líquidos iônicos foram propostos. O uso de contribuição de grupos de segunda ordem por Gardas e Coutinho (2008) obteve um desvio médio de 0.36% para 19 líquidos iônicos estudados. Um método preditivo baseado na correlação de  $C_p$  com contribuições intramoleculares vibracionais obteve desvios de 0.9% para seis líquidos iônicos estudados. Entretanto esse método necessita de cálculo quânticos da contribuição vibracional intramolecular, o que gera uma grande demanda computacional.

Simulações moleculares foram utilizadas por Cadena *et al.* (2006) para estimar os valores de  $C_p$  isobárico para líquidos iônicos baseados no piridínio. Para três líquidos iônicos estudados foram obtidos desvios médios de 1.4%, o que pode ser considerado uma excelente acurácia, entretanto inferiram em elevado custo computacional dos ensaios, algo que limita os usos de propósitos industriais.

### 2.3.5 Tensão Superficial

Propriedades interfaciais são importantes para aplicações industriais, como controle de eficiência da transferência de massa para operações de extração gás-líquido ou líquido-líquido, ou para catálise homogênea multifásica. Métodos preditivos para a tensão superficial já foram desenvolvidos em alguns estudos. Através da técnica QSPR foi possível estabelecer uma correlação com densidade, obtendo desvio médio de 5,75% para 38 líquidos iônicos baseados no imidazólio. Também se desenvolveu uma correlação entre tensão superficial e volumes molares, com um desvio médio de 4.50%. Uma correlação QSPR entre volume molecular, calculado através de uma correlação de densidade, e “*parachors*” resultou em um desvio médio de 2% para 41 líquidos iônicos baseados no imidazólio (EXNER, 1962; GARDAS e COUTINHO, 2008; SUGDEN, 1924).

O uso de simulações moleculares para estimar os valores das tensões superficiais também foram foco de estudos (SLOUTSKIN, LYNDEN-BELL, *et al.*, 2006; HEGGEN *et al.*, 2010; GONZÁLEZ-MELCHOR *et al.*, 2005). Foi possível observar uma redução das tensões com a assimetria do ânion. A predição da tensão superficial de hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio como função da temperatura subestimou os valores experimentais em cerca de 20% ao longo de toda a faixa de temperatura estudada, porém a variação da tensão superficial com o aumento de temperatura (descrescente), foi reproduzida com acurácia. Ainda, simulações moleculares por Sanmartín, Malfreyt e Pádua (2009) com bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-hexil-3-metilimidazólio encontraram tensões superficiais em acordo com os valores experimentais.



### 2.3.6 Volatilidade, Pressão de vapor e Entalpia de vaporização

Os líquidos iônicos se destacam como solventes interessantes devido à sua não-volatilidade, ou seja, apresentam pressão de vapor não-mensurável em condições normais. Portanto, seria fácil concluir que líquidos iônicos não seriam passíveis de destilação, o que os torna candidatos ideais para a função de solventes devido à facilidade de recuperação dos produtos por destilação. Apesar destas observações, várias pesquisas foram realizadas com o objetivo de destilar líquidos iônicos – que foi possível sob condições de vácuo e altas temperaturas. Entretanto, na faixa de temperatura ambiente, sua pressão de vapor continua desprezível. Ainda por cima, a medição de propriedades do equilíbrio líquido-vapor se demonstrou extremamente difícil. Ademais, efeitos de competição com a decomposição dos fluidos tornam impossível a determinação direta de propriedades como os valores críticos (REBELO, CANONGIA LOPES, *et al.*, 2005; PAULECHKA *et al.*, 2005; EARLE *et al.*, 2006).

Predições da entalpia de vaporização ( $\Delta H_{\text{vap}}$ ) foram feitas através de calorimetria de combustão com cálculos *ab initio* de alto nível para oito líquidos iônicos baseados no imidazólio. A partir disso, Emel'yanenko, Verevkin e Heintz (2007), desenvolveram um modelo capaz de relacionar as entalpias de vaporização com o volume molar. Também neste escopo Verevkin (2008) desenvolveu uma equação empírica baseada em contribuição de grupos para a entalpia de vaporização, que foi capaz de obter resultados com diferenças menores que 5 kJ/mol para os fluidos estudados. A maioria dos estudos teóricos na vaporização de líquidos iônicos foram realizados utilizando simulações moleculares por duas razões (ESPERANCA *et al.*, 2010). Primeiro,  $\Delta H_{\text{vap}}$  é provavelmente a propriedade mais adequada para desenvolver e validar novas parametrizações de campo de força (MAGINN, 2009). Segundo, pois simulações moleculares permitem a análise de diferentes contribuições, do tipo coulômbicas ou van der Waals, para os calores de vaporização (KÖDDERMANN *et al.*, 2008). Apesar das predições de entalpias de vaporização com simulações moleculares frequentemente resultarem em resultados precisos, os estudos disponíveis estão limitados a um número muito reduzido de líquidos iônicos, de forma que predições para novas famílias de líquidos iônicos não podem ser validados com os dados experimentais disponíveis. Desta forma, percebe-se a necessidade de maior número de dados experimentais para o avanço destas abordagens computacionais.

## 2.4 EFEITOS DE AROMATICIDADE EM LÍQUIDOS IÔNICOS

Os líquidos iônicos podem conter elementos aromáticos, tanto na base dos íons - como no caso do imidazólio - quanto parte das cadeias associadas. Essa presença é relevante pois moléculas com sistemas de elétrons-pi mais estendidas devem ser bases-pi mais fortes. Os efeitos destes elétrons pi deslocalizados



das estruturas aromáticas e suas interações com outros sítios aromáticos são de extrema importância na bioquímica, no arranjo de proteínas e na própria química convencional. De acordo com Stepnowski, Nichthauser *et al.* (2006), a principal interação entre LIs e moléculas contendo um componente aromático são as interações pi-pi.

Para estudar o efeito da aromaticidade, e do seu efeito nas propriedades com a adição de estruturas aromáticas na cadeia associada aos LIs, Kermanioryani, Mutalib, *et al.* (2016) sintetizaram 3 LITEs (Líquido Iônico de Tarefa Específica) hidrofóbicos contendo grupos aromáticos em diferentes posições no anel de imidazólio para potencializar as interações pi-pi entre esses LIs e as estruturas aromáticas do azul de metileno. Os testes realizados objetivaram a remoção do corante azul de metileno de soluções aquosas sem ajuste de pH. Os resultados obtidos mostram que grupos aromáticos adicionais tiveram um efeito relevante na eficiência de extração devido ao aumento das interações pi-pi entre os LIs e a estrutura do azul de metileno. O LI ainda pode ser plenamente reciclado e foi reutilizado até 5 vezes sem perda de desempenho. Percebe-se o potencial de LITEs para as mais diversas aplicações, pois se constatou a possibilidade de modelar o LI para ser o solvente mais adequado para a tarefa proposta.

Usualmente os corantes contêm ao menos uma unidade aromática, independente da família a que pertençam (azóicos, aniônico ou catiônico). No estudo em questão o equilíbrio foi atingido em 10 minutos ou menos, obtendo até 98.8% de eficiência de extração em 5 minutos. A introdução de anéis aromáticos adicionais na estrutura dos LIs aumenta a eficiência de extração, comparada à análogos alquílicos-substituídos. O exposto incentiva o desenvolvimento de LITEs com diversas substituições aromáticas, visando o aumento da afinidade entre o corante e os LIs, o que possibilitaria melhorias na eficiência de extração. Como vantagem adicional, o maior caráter aromático dos LITEs aumenta o caráter hidrofóbico, reduzindo os riscos de contaminação do ambiente através de efluentes aquosos. De fato, a toxicidade da solução aquosa inicial reduziu drasticamente após a extração do corante com uso de LIs, considerando sua solubilidade negligenciável em água.

A interações pi-pi com os cátions de alquilimidazólio e piridínio foram investigados para uso em separação e análise por cromatografia. O sistema aromático no anel de imidazólio de um cátion de LI fornece o potencial de interação pi-pi com qualquer sítio ativo disponível na fase. A presença e disponibilidade de qualquer grupo funcional pi-pi ativo têm um grande impacto na seletividade cromatográfica. No caso do EMIM, a alta afinidade pi-pi se deve primariamente aos grupos funcionais alquílicos muito curtos em ambos lados do anel de imidazólio, governando a forma estericamente privilegiada. (STEPNOWSKI *et al.*, 2006)

## 2.5 LIGAÇÕES DE HIDROGÊNIO EM LÍQUIDOS IÔNICOS

Uma das virtudes dos LIs está na possibilidade de adequar suas propriedades físicas ajustando as estruturas e espécies de cátions/ânions para um propósito específico. Para selecionar e projetar LIs para uma variedade de aplicações, é essencial entender as microestruturas e as interações em vários sistemas de líquidos iônicos. Entre as possíveis interações estão as ligações de hidrogênio, porém a capacidade de líquidos iônicos formarem ligações de hidrogênio gera grande controvérsia, em especial para os líquidos iônicos apróticos. Existe um debate sobre a existência, ou não, de ligação de hidrogênio entre os íons. Nesse âmbito ligações de hidrogênio foram relatadas através do uso do método semi-empírico AM1, do método *ab initio* e de DFT (DIETER *et al.*, 1988; MENG *et al.*, 2002; DONG *et al.*, 2006).

Talaty *et al.* (2004) utilizaram espectroscopia de Raman e infravermelho para uma série de LIs de hexafluorofosfato de 1-alkil-3-metilimidazólio que foram analisados com os métodos DFT e RHF no nível computacional 6-311+G(2d,p), obtendo boas correlações. As estruturas moleculares em fase gasosa dos íons-pares em DFT (B3LYP) e RHF indicam interações de ligação de hidrogênio entre os átomos de flúor do ânion [PF<sub>6</sub>] e o hidrogênio C2 no anel imidazólio.

Bühl *et al.* (2005) estudaram o cloreto de 1,3-dimetilimidazólio, [MMIM][Cl], a 438 K através de Dinâmica Molecular de Car-Parrinello (CPMD) baseada em DFT. A estrutura local do líquido, descrita em termos de várias funções de distribuição parciais radiais e distribuições espaciais anisotrópicas, revelou uma significativa extensão de ligação de hidrogênio. Análises de população indicam uma transferência de carga perceptível de ânions para cátions, e ligações de hidrogênio CH...Cl específicas são caracterizadas em termos de interações doador-aceptor entre pares isolados no Cl e orbitais antiligacionais  $\sigma^*CH$ .

Fumino, Wulf e Ludwig (2009) demonstraram experimentalmente que, alinhado com trabalhos teóricos, as interações intermoleculares cátion-ânion podem ser detectadas por espectroscopia FTIR no espectro distante. As bandas vibracionais medidas na zona de baixa frequência podem ser relacionadas com a força de interação entre cátions e ânions em várias combinações. Se mostrou, por cálculos de DFT, que tais interações são descritas por taxas características entre forças Coulombianas e ligações de hidrogênio. Essas taxas podem ser ajustadas visando o aumento das contribuições da ligação de hidrogênio, o que é refletido em importantes propriedades macroscópicas como as entalpias de vaporização e viscosidades. Proposta essa que abre o caminho para ajustar as propriedades desejadas de LIs.

Lehmann, Roatsch, *et al.* (2010) utilizaram o método de Hartree–Fock e a teoria de perturbação de segunda ordem de Møller–Plesset para investigar as forças de ligação em líquidos iônicos através de cálculos de química quântica. Foram observados atributos de ligações de hidrogênio fracas (*blue shift*) por análise de geometria e de carga, enquanto grandes alongamentos de ligação acompanhados por *red shifts* foram obtidos para os íon-pares estudados. Algo que poderia ser explicado pelo fato que os íon-pares de LIs baseados em imidazólio formam ligações de hidrogênio fracas, posicionadas entre duas cargas deslocalizadas.

Existem advogados da tese que ligações de hidrogênio não desempenham papéis-chave em LIs. Tsuzuki, Tokuda e Mikami (2007) estudaram as energias de interação intermoleculares de íon-pares de líquidos iônicos através de cálculos *ab initio*. Contestando a consideração de importância das ligações de hidrogênio entre o cátion imidazólio e o ânion, seus cálculos demonstraram que a natureza da ligação C2-H...X é diferente das ligações de hidrogênio convencionais. Através da análise da energia de interação, perceberam a dominância da interação carga-carga na atração entre ânion e cátion. O que demonstra que a ligação de hidrogênio C2-H...X não seria essencial para a atração.

Lassègues, Grondin, *et al.* (2009) utilizaram as vibrações de estiramento para analisar cátions de imidazólio alquil-substituídos com ânion pouco coordenantes como o bis(trifluorometilsulfonil)imida, [BTI]. Foi observado que as vibrações de estiramento dos grupos CH do imidazólio interagem, através de ressonância de Fermi, com os sobretons e a combinação de duas vibrações do anel no plano. Infere-se que tais cátions de imidazólio não estabelecem qualquer ligação de hidrogênio C–H...ânion forte e direcional.

Danten, Cabaço e Besnard (2009) trabalharam com medidas vibracionais espectroscópicas e cálculos de DFT para água diluída em 1-alkil-3-metilimidazólio com hexafluorofosfato e tetrafluoroborato. Perceberam que as ligações de hidrogênio da água diluída nos LIs estudados envolviam um caráter muito mais eletrostático que para as ligações de hidrogênio com solventes moleculares comuns, com destaque ao surgimento de uma banda no espectro Raman, que indica a polarização da água devido aos campos eletrostáticos locais induzidos pelos íons circundantes.

Zahn, Uhlig, *et al.* (2008) creditam tais afirmativas a dinâmicas moleculares tradicionais, método que aplica aditividade par-a-par e, com frequência, ausenta a descrição adequada de ligação de hidrogênio, ou ainda, por causa da dinâmica ocorrer em uma escala de tempo menor que a maioria das propriedades físicas. Algumas simulações de dinâmica molecular também dão apoio às ligações de hidrogênio em LIs, conquanto campos de força adequados forem utilizados para as interações específicas, como

demonstrado pelos grupos de Steinhäuser, de Ludwig e de Balassubramanian (SCHRÖDER e STEINHAUSER, 2009; KÖDDERMANN, PASCHEK e LUDWIG, 2008; KÖDDERMANN, PASCHEK e LUDWIG, 2007).

A identificação mais convincente da presença de ligações de hidrogênio em LIs baseados em imidazólio foi observada por Fumino, Wulf e Ludwig (2008) através da substituição de um átomo de hidrogênio por um grupo  $-CH_3$ , incapaz de realizar ligações de hidrogênio. Enquanto as ligações de hidrogênio estabilizam líquidos moleculares, nos líquidos iônicos elas agem como desestabilizantes, ao introduzir defeitos na rede coulômbica, o que resulta em menores pontos de fusão e viscosidades. Demonstrado através do espectro *mid-* e *far*-FTIR, onde também se percebe que as bandas associadas ao estiramento ou *bending* das ligações de hidrogênio desaparecem completamente com a metil-substituição.

Espectro de infravermelho distante (FAR-IR) de líquidos iônicos pode ser associado a modos de dobra e estiramento intermoleculares de ligações de hidrogênio. De acordo com Fumino, Wulf e Ludwig (2009) características do espectro em baixas frequências assemelham-se ao visto para a água. Ambos os líquidos formam redes estruturais tridimensionais, mas apenas a água é capaz de formar configurações tetraédricas.

Wulf, Fumino e Ludwig (2010) na busca de provas espectroscópicas da formação de ligações de hidrogênio em LIs baseados em imidazólio, mensuraram o espectro IR de LIs contendo o mesmo ânion, bis(trifluorometilsulfonil)imida (BTI), mas com vários cátions: 1,2,3-trimetilimidazólio, 1,3-dimetilimidazólio, 1,2-dimetilimidazólio, e 1-metilimidazólio. Os *shifts* de frequência encontrados, demonstrados na Figura 2-6, foram relacionados ao aumento de constantes de força, o que indica interações cátion-ânion mais fortes. Cálculos *ab initio* sugerem uma relação linear entre as energias de interação e as frequências de estiramento intermoleculares. Ambas propriedades são relacionadas ao aumento da capacidade de formação de ligações de hidrogênio nos vários cátions de imidazólio. Esta descoberta sugere que as frequências de estiramento são uma medida direta da ligação de hidrogênio em líquidos iônicos.

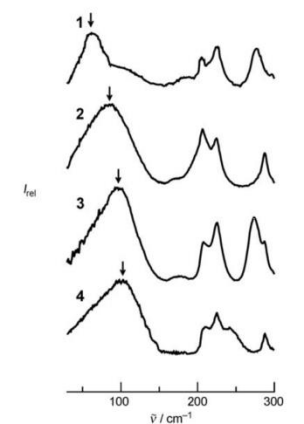


Figura 2-6 Far-IR de (1) 1,2,3-trimetilimidazólio (323K); (2) 1,3-dimetilimidazólio (323K); (3) 1,2- dimetilimidazólio (383K); (4) 1-metilimidazólio (383K) com o ânion bis(trifluorometilsulfonil)imida – retirado de WULF, FUMINO e LUDWIG (2010)

Em geral, o critério geométrico para a formação de ligação de hidrogênio é a distância entre o grupo doador e o aceptor de próton ser menor que o raio de van der Waals. Para os LIs baseados em imidazólio, em particular, sua estrutura ressonante particular e a alta deslocalização pi no anel de imidazólio pode resultar em maiores cargas positivas nos grupos C<sup>2</sup>-H, C<sup>4</sup>-H, e C<sup>5</sup>-H, conforme esquema da Figura 2-7, que se tornam os principais sítios de interação com o ânion (ANDERSON *et al.* 2002; HUNT *et al.* 2006)

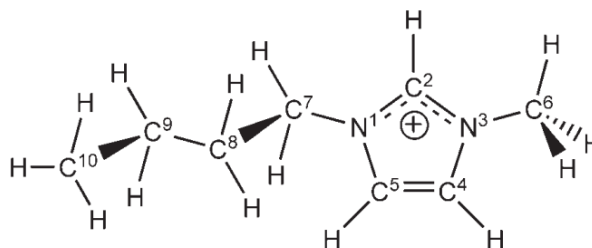


Figura 2-7 Cátion 1-butil-3-metilimidazólio, [BMIM] ou ainda [C4C1im], retirado de HUNT, KIRCHNER e WELTON (2006)

Hunt e Gould (2006) estudaram íons pares de cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio, [BMIM][Cl] em fase gasosa, para melhorar o entendimento de líquidos iônicos. Estudos de densidade de carga, orbitais naturais de ligação e orbitais moleculares deslocalizados, computados com os níveis B3LYP e MP2/6-31++G(d,p) permitiram a explicação de diversos fenômenos: a acidez relativa de diferentes sítios no anel de imidazólio, variações nas habilidades de doador-aceptor de ligação de hidrogênio, a expansão do anel de imidazólio na presença de um forte aceptor de ligação de hidrogênio entre outros. O meio não-reactivo, mas coordenante, e a ampla janela eletroquímica foram consideradas, assim como o forte caráter doador de elétrons dos átomos de carbono do anel nos imidazolidinas associados. Percebeu-se que a

formação de ligação de hidrogênio é guiada pela estabilização coulômbica, o que compensa pela desestabilização associada da parte eletrônica do sistema.

## 2.6 APLICAÇÕES DE MODELOS TERMODINÂMICOS À LÍQUIDOS IÔNICOS

Com o grande interesse e a diversidade de possíveis aplicações para líquidos iônicos, várias abordagens termodinâmicas buscaram modelar e prever o comportamento de suas misturas e soluções. Como exemplo, a equação de estado soft-SAFT já foi utilizada por Andreu e Vega (2007) para estudar o comportamento termodinâmico de líquidos iônicos e descrever com precisão a solubilidade de CO<sub>2</sub> em líquidos iônicos.

Llovel, Valente, *et al.* (2011) calcularam, de forma preditiva, a solubilidade de CO<sub>2</sub> nos líquidos iônicos [EMIM][BTI] e [BMIM][BTI] em uma faixa de temperaturas de 313K a 453K. Alguns resultados obtidos podem ser vistos na Figura 2-8 que demonstra três temperaturas diferentes comparadas com dados experimentais de Raeissi e Peters (2009). Para álcoois, foi calculada a solubilidade de etanol e metanol em [BMIM][BTI] com a EOS soft-SAFT. Os resultados obtidos pela EOS foram comparados com a informação experimental de Verevkin, Safarov, *et al.* (2005). Essa comparação pode ser vista na Figura 2-9.

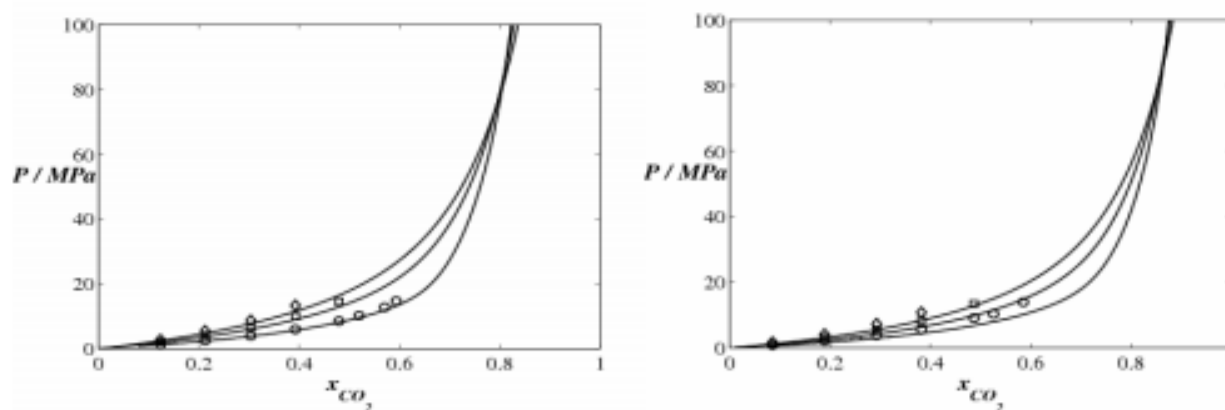


Figura 2-8 Predição da solubilidade de [EMIM][BTI] (esquerda) e [BMIM][BTI] (direita) em CO<sub>2</sub>. Símbolos são dados experimentais de (RAEISSI e PETERS, 2009) e linhas são os cálculos soft-SAFT. Retirado de LLOVELL, VALENTE, *et al.* (2011)

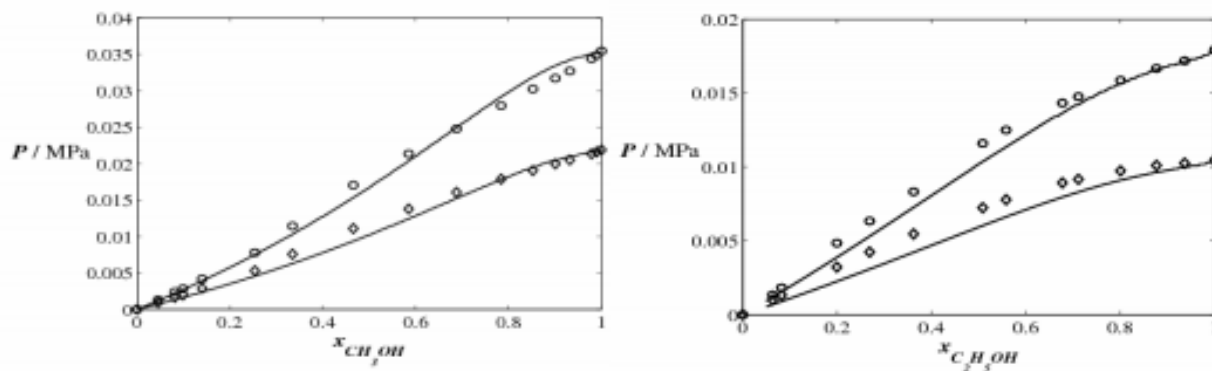


Figura 2-9 Solubilidade de álcoois em [BMIM][BTI]. À esquerda: diagrama de composição com a pressão de mistura de metanol e [BMIM][BTI] a 303K (losangos) e 313K (quadrados). À direita: diagrama de composição com a pressão de mistura de etanol e [BMIM][BTI] a 303K (losangos) e 313K (quadrados). Símbolos são dados experimentais de (VEREVKIN, SAFAROV, et al., 2005), as linhas são valores calculados através do modelo soft-SAFT. Retirado de LLOVELL, VALENTE, et al. (2011).

O COSMO-RS, proposto por Klamt (1995) vem demonstrando utilidade para uso em análises exploratórias de aplicações de líquidos iônicos. Apesar de ser puramente preditivo, pesquisadores normalmente associam a análise dos resultados do COSMO-RS com alguns conjuntos de experimentos. O benefício está em encontrar algumas características interessantes nas moléculas de líquidos iônicos na fase experimental. Com esse tipo de informação é possível utilizar o COSMO-RS para testar, computacionalmente, inúmeras diferentes composições e concentrações de líquidos iônicos. Dessa forma é possível determinar, qualitativamente, os principais compostos e misturas que devem ser testadas para aplicações reais. Exemplo dessa metodologia pode ser encontrada em Martins et al. (2016).

Os modelos UNIFAC também já estão sendo estudados para uso com líquidos iônicos. A grande desvantagem desta abordagem está no grande número de parâmetros necessários. Parâmetros que precisam ser estimados em grande quantidade e com diversidade de dados experimentais. Este fator torna o avanço do UNIFAC nesse campo especialmente custoso. Em compensação, a vantagem do UNIFAC e suas modificações está no seu excelente histórico de acurácia, que o habilita para projeto industrial, propriedade esta que se acredita que permaneça inalterada para líquidos iônicos.

A primeira iniciativa dentro do consórcio UNIFAC para trabalhar com LIs remonta a 2005, no trabalho de Kato e Gmehling (2005), onde foram medidos dados de VLE e IDAC para LIs de 1-alkil-3-metilimidazólio e [BTI] e, com o auxílio de dados experimentais que já haviam sido obtidos em trabalhos anteriores do consórcio, foi realizada a primeira tentativa de ajuste do modelo UNIFAC (Do) para líquidos iônicos. Várias iniciativas sucederam para novos LIs, como o trabalho de Alevizou et al. (2009) que buscou estender o modelo UNIFAC (Do) para 1-alkil-3-alkil-imidazólio hexafluorofosfato com o uso de dados de IDAC e LLE. Essa expansão tem como marco o trabalho de Nebig e Gmehling



(2011) onde foram utilizados dados de entalpia em excesso, VLE e IDAC para estimar parâmetros de LIs baseados em 1-alkil-1-metilpirrolidínio bis(trifluorometilsulfonil)imida. Neste trabalho, também foi publicada a primeira matriz UNIFAC (Do) para líquidos iônicos, com 222 parâmetros de interação para os grupos de LIs e 12 parâmetros de forma (área e volume). Essa matriz possuía 3 cátions (imidazólio, pirrolidínio, piridínio) e 3 ânions (BTI, OTF, BF<sub>4</sub>). Os ânions de etilsulfato, metilsulfato e sulfato de hidrogênio foram adicionados a matriz do UNIFAC (Do) no trabalho de Hector et al. (2013) usando dados de entalpia em excesso, VLE e IDAC no processo de estimação.

A matriz UNIFAC (Do) para líquidos iônicos foi atualizada com os novos grupos por Hector e Gmehling (2014). Foram adicionados dois ânions, totalizando três cátions e cinco ânions com parâmetros divulgados. Foram divulgados 394 parâmetros de interação binários para LIs e 22 parâmetros de forma dos LIs, em um total de 416 parâmetros. Os cátions foram o 1-alkil-3-metilimidazólio, o N-alkil-piridínio e o N-alkil-N-metil-pirrolidínio. Os ânions com parâmetros divulgados foram o trifluorometanosulfonato, o tetrafluoroborato, o alquilsulfato, o bis(trifluorometilsulfonil)imida e o hexafluorofosfato. A matriz UNIFAC (Do) resultante deste trabalho está demonstrada na Figura 2-10. Mesmo para um conjunto de grupos reduzido, ainda existem 26 lacunas simbolizando a ausência de parâmetros binários – o que pode representar até 156 parâmetros faltantes (27.3%).

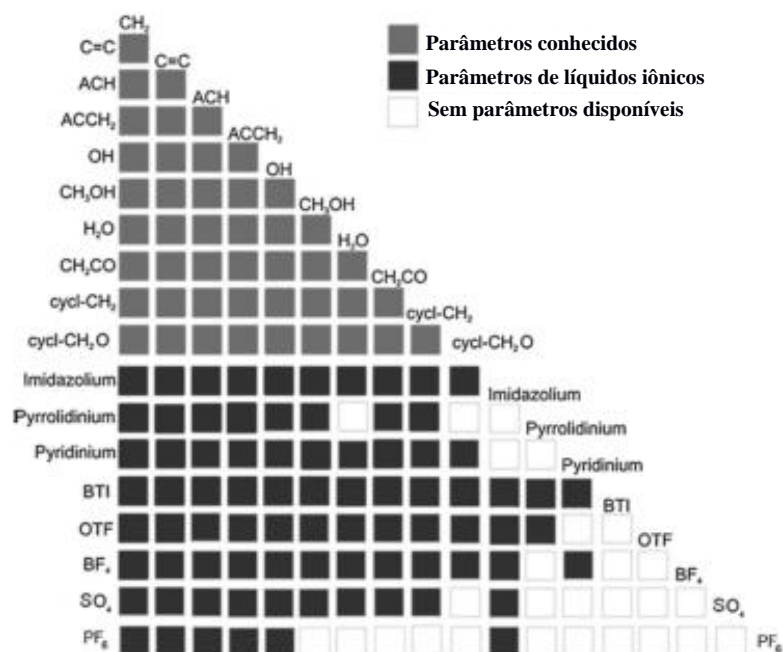


Figura 2-10 Matriz de parâmetros do UNIFAC (Do) para líquidos iônicos. Adaptada de HECTOR e GMEHLING (2014).



Essas abordagens exemplificadas acima buscam entender o comportamento de misturas reais - importante para diversas aplicações, como processos que envolvem equilíbrio de fases para separação. A descrição matemática destes equilíbrios é feita, hoje, através de modelos termodinâmicos baseados nos conceitos de fugacidade e atividade. Esses modelos são, através de regras de misturas, associados à Equações de Estado. Um desses modelos é o F-SAC (*Functional-Segment Activity Coefficient*).

## 2.7 EQUAÇÕES DE ESTADO

As equações de estado (EoS – do inglês, *Equation of State*) foram desenvolvidas para relacionar as propriedades de gases mensuráveis, como temperatura, pressão e volume. As equações cúbicas de estado são, tanto no meio acadêmico quanto industrial, a forma de EoS mais utilizada. A vantagem da forma cúbica é percebida, em especial, na região de coexistência de fases líquido e vapor, onde a EoS cúbica apresenta três raízes – uma central e sem interpretação física, uma à esquerda representando a fase líquida e uma à direita representando a fase vapor como pode ser visto na Figura 2-11 (CHAO e ROBINSON, 1979).

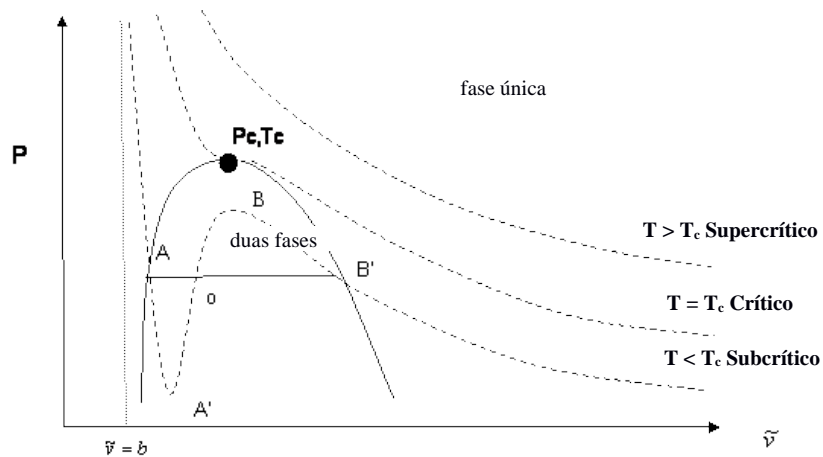


Figura 2-11 Diagrama de fases demonstrando o comportamento das EoS cúbicas no entorno do ponto crítico. Adaptado de ADEWUMI

Seu desenvolvimento inicia quase 140 anos atrás quando, em 1879, van der Waals publicou equação capaz de representar a existência tanto de uma fase líquida quanto de uma fase vapor. Comparada às observações de comportamento ideal de gases, van der Waals inseriu em sua equação duas importantes contribuições. A contribuição atrativa, que era relacionada à interação entre as moléculas do sistema, e a contribuição repulsiva, também chamada de co-volume que era a representação do volume ocupado pelas moléculas (KORETSKY, 2012). O trabalho começado por van der Waals foi aperfeiçoado em diversas propostas de EoS cúbicas, sendo de especial destaque as EoS de Redlich-Kwong (REDLICH e KWONG, 1949), Wilson (WILSON, 1964), Soave-Redlich-Kwong (SOAVE, 1972) e Peng-Robinson

(PENG e ROBINSON, 1976). Essas equações podem ser expressas de uma forma genérica, expressa no Anexo A.

### 2.7.1 Regras de Mistura

As EoS cúbicas, em geral, utilizam parâmetros (atrativo e co-volume) como os propostos por van der Waals que são facilmente obtidos de componentes puros, através de correlações baseadas no ponto crítico. Entretanto para serem utilizadas para misturas, que são predominantes nas aplicações reais, é necessário determinar de forma indireta esses parâmetros. Para suprir essa necessidade são utilizadas regras de mistura, equações que calculam os parâmetros para a mistura como função dos parâmetros de cada componente puro. Como exemplos de regras de misturas podemos citar a regra de mistura de van der Waals e as relações clássicas dela derivadas, regras de misturas que levam em consideração os modelos de energia de Gibbs em excesso, como Huron-Vidal, UMR e SCMR. A formulação da regra de mistura de van der Waals se encontra no Anexo B (HURON e VIDAL, 1979; VOUTSAS, MAGOULAS e TASSIOS, 2004; STAUDT e SOARES, 2012).

### 2.7.2 Modelos de Atividade (Gibbs de Excesso)

O uso da energia de Gibbs de excesso para o cálculo de regras de misturas para as equações cúbicas de estado modernas fomenta a necessidade de modelos de atividade, para representar as interações presentes em fases líquidas. Ao observar a literatura relacionada com modelos preditivos, percebe-se a predominância de duas famílias principais de modelos de atividade: a família UNIFAC e a família COSMO.

#### **UNIFAC:**

A família UNIFAC foi iniciada pelo trabalho de Fredenslund, Jones e Prausnitz (1975), baseado nos conceitos do modelo não-preditivo de atividade UNIQUAC, proposto por Abrams e Prausnitz (1975), com a diferença de as propriedades de mistura serem calculadas a partir das propriedades dos grupos. Apesar de existirem diversas variações para o modelo UNIFAC, os de maior destaque são os desenvolvidos pelo UNIFAC *Consortium*, criado em 1996. Com o uso do banco de dados termodinâmicos chamado de DDB (*Dortmund Data Bank*) foram desenvolvidos as principais modificações: o UNIFAC (Do) e o UNIFAC (PSRK). Este banco tem disponíveis dados de LLE, VLE, IDAC e entalpia de mistura, entre outros, com mais de 7,8 milhões de dados termodinâmicos para mais de 44 mil substâncias (DDBST GMBH). Essa diversidade de informações experimentais é extremamente importante pois, de acordo com Jakob *et al.* (2006), cada tipo de dado termodinâmico fornece um tipo e informação específica relativa ao comportamento real da mistura:

- VLE e azeotropia: dependência do coeficiente de atividade com a composição e desvios da idealidade;
- $H^E$  e  $Cp^E$ : dependência do coeficiente de atividade com a temperatura, principalmente para altas temperaturas;
- IDAC: informações sobre sistemas diluídos e sobre assimetrias;
- SLE: dependência do coeficiente de atividade para sistemas a baixas temperatura;
- LLE: informações sobre as não-idealidades das fases líquidas.

Os modelos da família UNIFAC se propagaram pela indústria e tem seu uso disseminado nos principais simuladores de processo, tendo como principais aplicações a escolha de solventes para extração, cálculos de VLE, LLE e VLLE, estimação de efeitos do solvente nas taxas de reação química e representação de frações de petróleo. O uso do conceito de contribuição de grupos torna as interações entre grupos independentes da molécula que compõe, desta forma os parâmetros podem ser utilizados para qualquer mistura que envolva os grupos estimados, mesmo para substâncias que não eram parte da estimação inicial. Portanto se assume que cada grupo se comporta igualmente em qualquer molécula, o que pode não condizer com a realidade (FREDENSLUND e RASMUSSEN, 1985).

Entretanto, a família UNIFAC apresenta muitos parâmetros não-disponíveis. Situação que decorre do grande número de parâmetros necessários para ampliar sua matriz de parâmetros binários, derivada da necessidade de muitos dados experimentais confiáveis para obtenção dos parâmetros. Não obstante, apresenta limitações amplamente conhecidas (SKJOLD-JORGENSEN, KOLBE, *et al.*, 1979; MAGNUSSEN, RASMUSSEN e FREDENSLUND, 1981; WEIDLICH e GMEHLING, 1987; FREDENSLUND, 1989; ORACZ e GÓRAL, 2011; GERBER e SOARES, 2013), resumidas abaixo:

- Deficiência no tratamento de isômeros, devido a configuração escolhida para o uso de contribuição de grupos;
- Sua faixa de aplicabilidade é limitada a pressões abaixo de 10 atm, pois ignora efeitos de pressão;
- Limitação de temperatura entre 275 e 425 K;
- Não considera gases não-condensáveis, eletrólitos e polímeros;
- Dificuldades em prever simultaneamente LLE e VLE;
- Dificuldades de representar bem substâncias com diversos grupos funcionais na mesma molécula.

## COSMO:

Os modelos da família COSMO foram desenvolvidos como alternativa aos modelos clássicos (Margules, van Laar, Wilson, NRTL, UNIQUAC) por Klamt e Schüürmann (1993). Em sua abordagem, cada molécula é envolvida por um condutor perfeito teórico, que gera uma carga induzida, carga aparente, na superfície da molécula. Seu objetivo é calcular os efeitos do solvente e das energias de solvatação.

Um dos principais membros da família COSMO, é o COSMO-RS (*Realistic Solvation*), proposto por Klamt (1995). Ele calcula a diferença de energia entre uma molécula completamente solvatada por um condutor perfeito com a energia de quando ela entra em contato com outras moléculas em solução. Sua grande vantagem está no uso, apenas, de informações dos componentes puros, obtidos pela metodologia COSMO. Dessa forma são necessários apenas um pequeno número de parâmetros, o que torna o COSMO-RS preditivo, com apenas um conjunto de parâmetros universais calibrados. Para ilustrar a lógica envolvida no método, imagine que duas moléculas, no caso benzeno e acetona, estão inicialmente isoladas e envoltas por um condutor perfeito. São incapazes de perceber a existência uma da outra. As moléculas são progressivamente aproximadas, até se tocarem em alguma posição, como ilustrado na Figura 2-12. O único momento que ocorre uma mudança de energia é no toque das moléculas, pois até então estavam envoltas por um condutor perfeito. É essa mudança de energia, do momento do “toque” que é importante para o COSMO-RS.

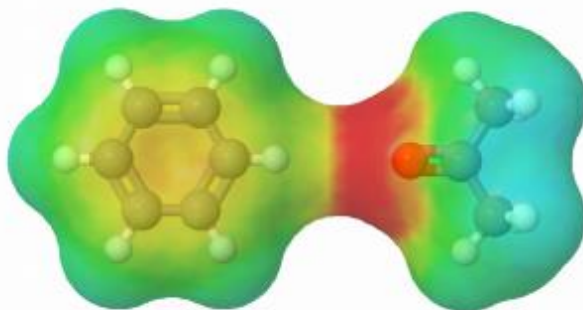


Figura 2-12: Contato entre duas moléculas de acordo com o princípio do modelo COSMO-RS, onde o verde representa regiões neutras, o vermelho regiões de carga negativa (e carga induzida positiva), e os tons azulados representam regiões de carga positiva – retirado de Gerber (2012).

Em uma mistura real, os contatos exemplificados pela Figura 2-12 ocorrem nas mais diversas posições e orientações das moléculas, sendo praticamente infinitos. Para contornar isso Klamt (1995) propôs um tratamento de termodinâmica estatística para calcular as probabilidades de todos esses contatos. A partir deste tratamento se representa as frações de áreas superficiais das moléculas ( $p(\sigma) \times A$ )

no eixo das ordenadas e as cargas superficiais – cargas aparentes (*sigma*,  $\sigma$ ) no eixo das abscissas em um histograma conhecido por *perfil*  $\sigma$ , exemplificado na Figura 2-13.

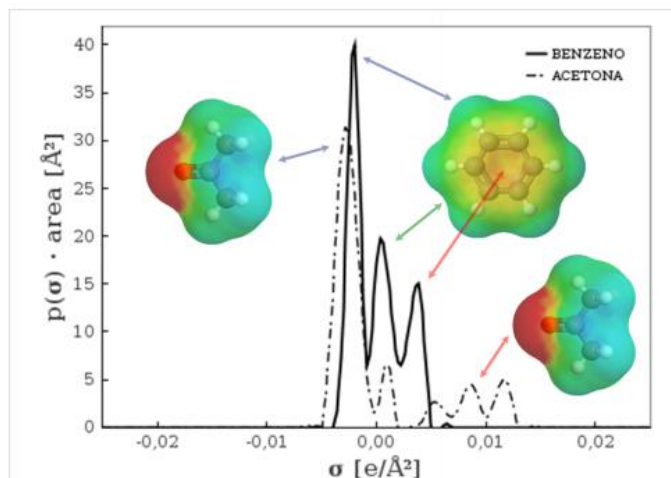


Figura 2-13: Perfil- $\sigma$  para as moléculas de benzeno e acetona, calculados conforme descrito em Gerber e Soares (2012) - retirado de Gerber (2012).

Outro importante membro da família COSMO é o COSMO-SAC (*Segment Activity Coefficient*) proposto por Lin e Sandler (2002), que fora desenvolvido combinando os cálculos COSMO com a equação de Staverman-Guggenheim para calcular o coeficiente de atividade. Sua abordagem é baseada na mecânica quântica (COSMO) para os cálculos de solvatação, seguido de uma análise de termodinâmica estatística auto consistente para determinar o potencial químico de uma espécie em um fluido puro ou mistura (XIONG, SANDLER e BURNETT, 2014).

O modelo F-SAC, foco principal deste trabalho, é uma espécie de resultado do casamento das famílias COSMO e UNIFAC. Ele utiliza a teoria de superfícies de contato original do modelo COSMO-SAC, e apropria-se do conceito de contribuição de grupos do modelo UNIFAC. Neste caso os parâmetros são estimados a partir de dados experimentais. Perante a família UNIFAC, apresenta a vantagem de, para misturas sem associação, ter um número muito reduzido de parâmetros necessários, pois os mesmos são individuais para os grupos. Comparado à família COSMO, o modelo introduz um maior grau de empirismo através da estimação com dados experimentais, com resultados melhores que os obtidos pelos modelos COSMO disponíveis.

## 2.8 A FORMULAÇÃO DO F-SAC ADAPTADA AO USO DE LÍQUIDOS IÔNICOS

Através de relações termodinâmicas convencionais, os coeficientes de atividade para a fase líquida  $\gamma_i$  podem ser calculados como uma função da temperatura e da composição, como a soma de uma parte residual e outra combinatorial:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{res} + \ln \gamma_i^{comb}$$

O termo combinatório do F-SAC é semelhante ao utilizado pela implementação do COSMO-SAC e também àquele presente no UNIFAC (Do):

$$\ln \gamma_i^{comb} = 1 - V'_i + \ln V'_i - \frac{5q_i}{q} \left( 1 - \frac{V_i}{F_i} + \ln \left( \frac{V_i}{F_i} \right) \right)$$

Onde:

$$V'_i = \frac{r_i^{\frac{3}{4}}}{\sum_j x_j r_j^{\frac{3}{4}}}$$

$$V_i = \frac{r_i}{\sum_j x_j r_j}$$

$$r_i = \sum_k v_k^{(i)} R_k$$

$$F_i = \frac{q_i}{\sum_j x_j q_j}$$

$$q_i = \sum_k v_k^{(i)} R_k$$

Onde  $v_k^{(i)}$  é o número de subgrupos do tipo ‘k’ presentes na molécula ‘i’. Nesta formulação a contribuição combinatória é função da fração molar,  $x_i$ , dos volumes dos grupos funcionais ( $R_k$ ) e suas áreas superficiais ( $Q_k$ ). Cada volume  $R_k$  e área  $Q_k$  foram obtidos de cavidades COSMO calculadas anteriormente usando moléculas representativas contendo o grupo k, utilizando raios atômicos fixos 18% maiores daqueles determinados por (BONDI, 1964). Em relação à área de normalização, q, o valor de  $2.5 \times 10^9 \text{ cm}^2/\text{mol}$  foi obtido de Abrams e Prausnitz (1975) para uso com UNIQUAC. Isto é equivalente

a  $41.5 \text{ \AA}^2$  por molécula. Considerando as áreas levemente maiores das cavidades COSMO, a área de normalização  $q$ , foi assumida como  $50 \text{ \AA}^2$ .

A parte residual pode ser calculada como a diferença entre a energia livre para restaurar a carga ao redor da molécula soluto em solução,  $s$ , e para restaurar a carga em um líquido puro,  $i$ :

$$\ln \gamma_i^{res} = \beta (\Delta G_{i/s}^{res} - \Delta G_{i/i}^{res})$$

A energia livre para restaurar a carga no entorno da molécula de soluto pode ser obtida por:

$$\frac{\Delta G_{i/s}^{res}}{RT} = n_i \sum_{m \in i} p_m \ln \Gamma_m$$

Onde  $n_i$  é o número total de segmentos na molécula  $i$ ;  $p_m$  é a probabilidade de encontrar o segmento  $m$ , o perfil- $\sigma$  do grupo  $m$ ; e  $\ln \Gamma_m$  é o logaritmo natural do coeficiente de atividade de um segmento de carga  $m$  dado por:

$$\ln \Gamma_m = -\ln \left\{ \sum_n p_n \Gamma_n e^{\frac{-\Delta W_{m,n}}{RT}} \right\}$$

Onde  $\Delta W_{m,n}$  representa a energia de interação para cada contato entre os segmentos  $m$  e  $n$ , dada por:

$$\Delta W_{m,n} = \theta_{m,n} \frac{\alpha'(\sigma_m + \sigma_n)^2}{2} + \frac{E_{m,n}^{HB}}{2}$$

Onde  $\alpha'$  é a constante de desajuste de carga avaliada como  $8544.6 \text{ kcal \AA}^4/(\text{mol e}^2)$  para o raio padrão de contato de  $1.07 \text{ \AA}$  utilizado no F-SAC. E  $\theta_{m,n}$  é uma função empírica da temperatura, introduzida por Possani *et al.* (2014):

$$\theta_{m,n} = e^{-\beta_{m,n}(T-T_o)}$$

A temperatura  $T_o$  é a temperatura de referência,  $323,15\text{K}$ ; e  $\beta_{m,n}$  é dado pela regra de combinação para cada contato entre os segmentos  $m,n$ :

$$\beta_{m,n} = \frac{\beta_m + \beta_n}{2}$$

E  $E_{m,n}^{HB}$  contabiliza a energia de formação de ligação de hidrogênio :

$$E_{m,n}^{HB} = \theta_{m,n}^{HB} E_o^{HB}$$

A dependência da energia de formação de ligação de hidrogênio com a temperatura é dada por:

$$\theta_{m,n}^{HB} = e^{-\beta_{m,n}^{HB}(T-T_o)}$$

Onde o parâmetro par-a-par  $\beta_{m,n}^{HB}$  deve ser ajustado com dados experimentais dependentes com a temperatura para cada par doador-aceptor de ligação de hidrogênio; e  $E_o^{HB}$  é a energia de formação de ligação de hidrogênio quando  $T = T_o$ .

O perfil- $\sigma$  no F-SAC é, para cada grupo, simplificado em 3 segmentos de carga – um neutro e outros dois não neutros. Inicialmente foi proposto por Gerber (2012) e Soares e Gerber (2013), que os segmentos não-neutros fossem negativo e positivo, porém ao tratar de moléculas e estruturas que não apresentam carga líquida nula, como os grupos de líquidos iônicos, foi necessário flexibilizar essa condição, redefinindo o perfil-  $\sigma$  no F-SAC como:

$$p(\sigma) = \{(Q_k^a, \sigma_k^a); (Q_k^b, \sigma_k^b); (Q_k^0, 0)\}$$

Onde  $\sigma_k^a$  é a densidade de carga  $\left(\frac{e}{\text{\AA}^2}\right)$  do primeiro segmento não neutro e  $Q_k^a$  é a área superficial deste primeiro segmento não-neutro ( $\text{\AA}^2$ ) a que se atribui essa densidade de carga. Respectivamente,  $\sigma_k^b$  é a densidade do segundo segmento não neutro, com  $Q_k^b$  sendo a área superficial do segundo segmento não-neutro. Por fim,  $Q_k^0$  é a área superficial a qual é atribuída a carga neutra, ou seja, com densidade de carga zero.

Este perfil- $\sigma$ , nos modelos COSMO, é construído através de inúmeros segmentos de carga distribuídos ao longo da superfície da molécula, como demonstrado na Figura 2-14, e estes segmentos podem ser diagramados como se contínuos fossem na forma de um histograma conforme pode ser visto na Figura 3-1, onde podemos observar o perfil- $\sigma$  discreto em (a) e sua aproximação à linearidade no histograma em (b).

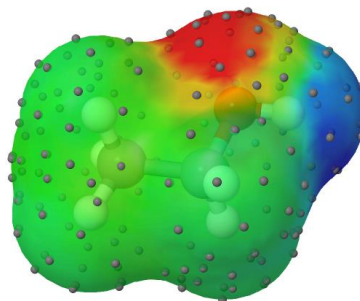


Figura 2-14: Representação dos pontos de cálculo do perfil- $\sigma$  pelo método COSMO na superfície de van der Waals para o etanol, onde o verde representa regiões neutras, o vermelho regiões de carga negativa (e carga induzida positiva), e os tons azulados representam regiões de carga positiva



### 3 METODOLOGIA

---

A primeira etapa deste trabalho foi a definição de seu escopo. Limitado aos líquidos iônicos, ainda existe uma grande miríade de opções para basear este trabalho. Através de consulta da literatura se optou por, neste momento, trabalhar com as moléculas anteriormente trabalhadas, e que já se havia um banco de dados dentro do grupo de pesquisa, e expandir para um conjunto de cátions e ânions onde se dispunha de dados experimentais disponíveis na literatura para conduzir as estimações.

Definidos os grupos básicos de foco deste trabalho, foi realizada a coleta de dados experimentais de medições de coeficiente de atividade à diluição infinita (IDAC) para misturas contendo líquidos iônicos. Os dados obtidos foram formatados em arquivos tipo csv (*comma-separated values*) e adicionados ao banco de dados termodinâmicos disponível dentro do grupo de pesquisa do LVPP. Junto aos dados de IDAC também foram coletados alguns dados de equilíbrio líquido-vapor (VLE) que puderam ser utilizados para avaliar a capacidade preditiva do modelo com os parâmetros aqui obtidos.

Antes de iniciar a estimação de parâmetros, a estrutura dos ânions e dos cátions foi construída no software Avogadro de Hanwell *et al.* (2012) e posteriormente a conformação molecular foi otimizada através dos pacotes quânticos MOPAC desenvolvido por Stewart (1990) (no primeiro momento) e GAMESS desenvolvido por Schmidt *et al.* (1993) (em alguns casos específicos em que o MOPAC não apresentava resultados coerentes). Das cavidades COSMO desta conformação são retirados os parâmetros geométricos dos subgrupos: a área superficial da cavidade e o volume para as moléculas e para os grupos – diretamente quando possível, ou através de cálculos simples quando necessário.

Para trabalhar com LIs, foi necessária uma alteração na definição do perfil- $\sigma$  no equacionamento do F-SAC: a permissão de um grupo apresentar duas regiões de mesmo tipo de carga – duas regiões negativas ou duas regiões positivas, por exemplo. Ainda por cima, comparativamente à família COSMO, o F-SAC simplifica o perfil- $\sigma$  ao remover o aspecto contínuo, tornando-o apenas discreto, de forma semelhante ao que ocorre, na realidade, no COSMO conforme a Figura 3-1.

#### 3.1.1 Definição de Grupos

Um dos desafios na implementação do F-SAC para líquidos iônicos é a definição dos grupos funcionais que compõe o LI. De forma simplificada se optou pela abordagem *meta-file* de Diedenhofen e Klamt (2010) onde o líquido iônico é representado, primordialmente, como apenas dois grupos, um

cátion e um ânion. Com o objetivo de usufruir das vantagens da lógica de contribuição de grupos, no presente trabalho se permite que o cátion seja expandido na sua cadeia alquílica com grupos já definidos

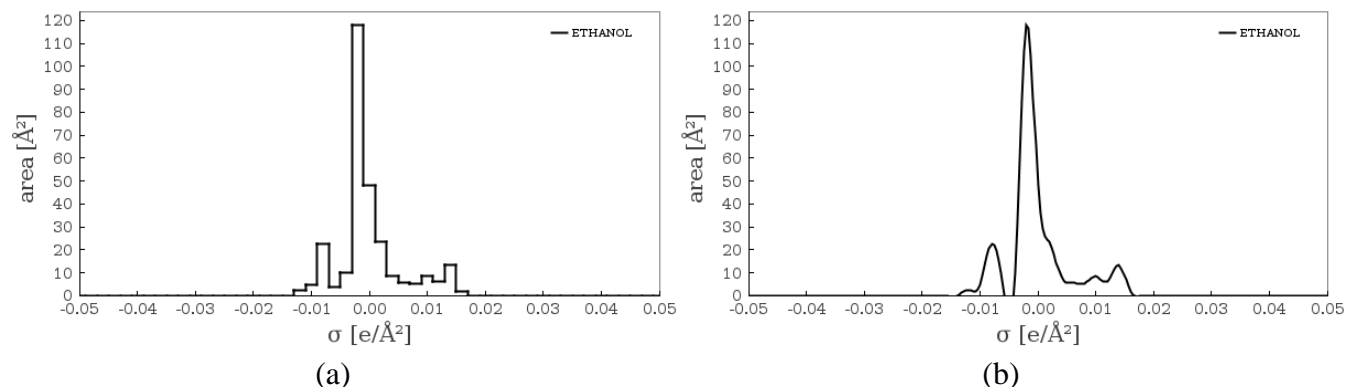


Figura 3-1: Perfil- $\sigma$  discreto calculado pela metodologia COSMO(a) e sua representação contínua(b).

em trabalhos anteriores. Define-se, portanto, um grupo base que busca conter as principais características da família de cátions ou ânions a serem representados. Esse grupo pode ser estendido com os demais grupos do modelo F-SAC, como por exemplo o alongamento da cadeia alquílica, inserção de outros elementos na cadeia, etc. Dessa forma, por exemplo, o 1-etil-3-metilimidazólio atua como grupo base dos 1-alkil-3-metilimidazólios, sendo usado para formar os grupos de cadeias maiores, como butil, hexil e octil-3-metilimidazólio. Este procedimento é exemplificado na Figura 3-2, onde se tem o [EMIM][BTI] composto pelo cátion-base do imidazólio, circulado em azul, e pelo ânion BTI, circulado em vermelho; já na Figura 3-3 temos o [HMIM][BTI], composto pelo cátion-base do imidazólio, circulado em azul, pelo ânion BTI, circulado em vermelho, e pelos grupos  $\text{CH}_3$  em roxo e  $\text{CH}_2$  em amarelo. Com a adição dos grupos de hidrocarbonetos no cátion-base é possível expandir a cadeia alquílica para formar novos cátions. O mesmo processo poderia ser realizado para ânions.

Para realizar a estimação de parâmetros foi utilizada a interface desenvolvida ao longo do trabalho de Possani (2014) e aprimorada por Flôres (2016) para trabalho com o modelo F-SAC, desenvolvida em linguagem JAVA e ilustrada na Figura 3-4. Dentro desta interface é possível realizar as estimações de parâmetros dos grupos do F-SAC através de métodos de otimização nela implementados. Para o valor inicial dos parâmetros eletrostáticos, em geral, é escolhido algum outro conjunto de parâmetros de outro grupo. Esse valor inicial não é de tamanha relevância pois a estimação dos parâmetros inicia com o uso de um processo de otimização global, empregando o algoritmo genético baseado na proposição de Holland (1975), o que reduz a influência destes valores iniciais. Após encontrar um primeiro mínimo para o sistema, os parâmetros são refinados através do método de *Nelder-Mead* para busca local (Nelder e Mead, 1965). Esse procedimento é realizado par-a-par para os líquidos iônicos, devido à alta não-linearidade do sistema de equações a ser resolvido. O cátion-base [EMIM] foi inicialmente ajustado para

todos os ânions disponíveis, e depois cada ânion teve seus parâmetros estimados sem alterar os parâmetros do [EMIM]. Por fim os parâmetros do [EMIM] passam por mais uma estimação, apenas com o uso de *Nelder-Mead*, com todos os ânions, para refinar os parâmetros obtidos.

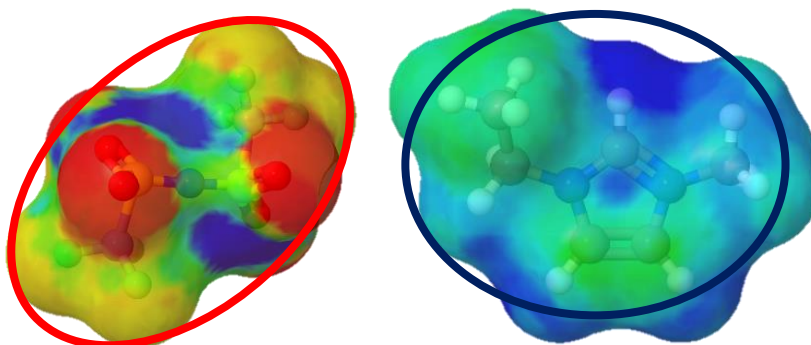


Figura 3-2 Grupos que compõe o [EMIM] [BTI] no F-SAC, onde o verde representa regiões neutras, o vermelho regiões de carga negativa (e carga induzida positiva), e os tons azulados representam regiões de carga positiva e os círculos representam os grupos utilizados para representar a estrutura.

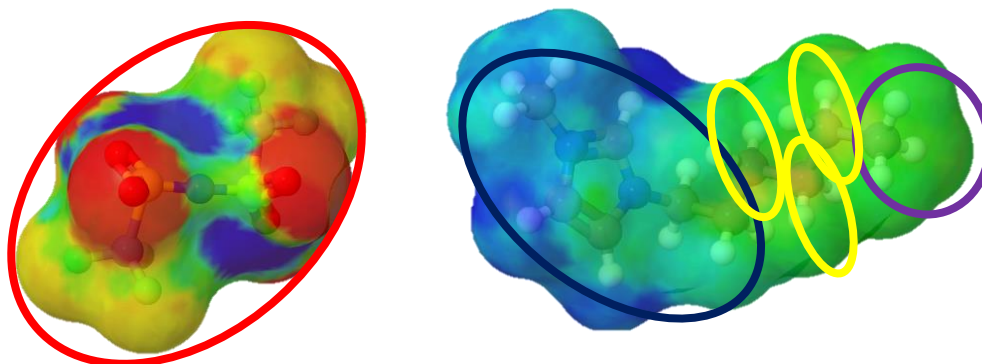


Figura 3-3 Grupos que compõe o [HMIM] [BTI] no F-SAC, onde o verde representa regiões neutras, o vermelho regiões de carga negativa (e carga induzida positiva), e os tons azulados representam regiões de carga positiva e os círculos representam os grupos utilizados para representar a estrutura.

A função objetivo do problema de estimação de parâmetros abordados é baseada na minimização do desvio médio absoluto (AAD - *Average absolute deviation*) para os valores de IDAC utilizados na estimação:

$$FO = AAD_{IDAC}$$

Esta metodologia não garante o mínimo global do método de otimização. Porém dentro das limitações de não-linearidade do modelo e dificuldade numérica é, no presente momento, a melhor forma disponível dentro de nosso grupo para estimar os parâmetros do modelo F-SAC. Novos métodos de

otimização, baseados em derivadas e estocásticos, estão sendo estudados pelo grupo e, espera-se, que estes métodos permitam obter resultados mais próximos do mínimo global que a atual metodologia.

Para avaliar a qualidade do ajuste obtido, são utilizados dois indicadores: o desvio médio absoluto (AAD) e o coeficiente de correlação ( $R^2$ ). Para comparar o desempenho do F-SAC, para alguns LIs, foi

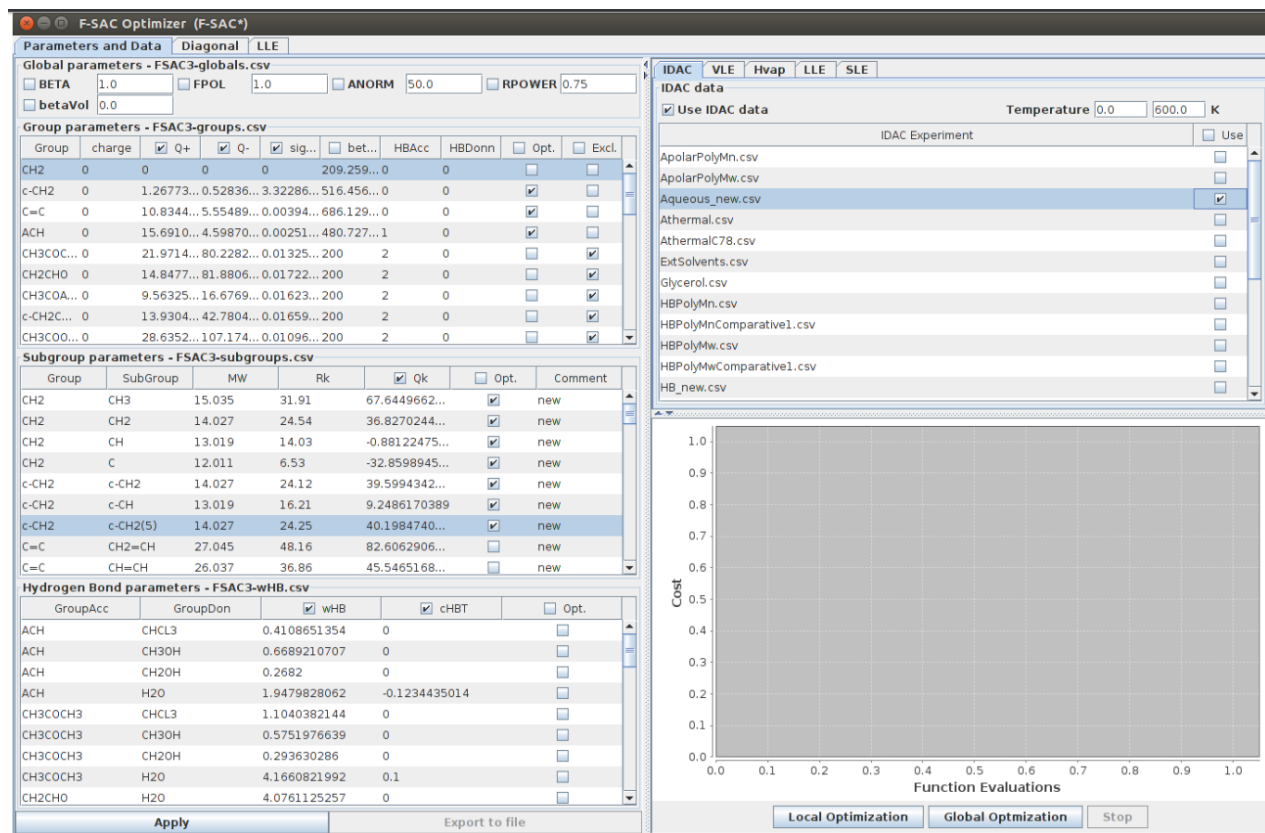


Figura 3-4 Tela inicial do F-SAC Optimizer. Retirado de (POSSANI, 2014)

possível comparar com os resultados obtidos com o modelo UNIFAC (Do), baseado nos parâmetros de Hector e Gmehling (2014), através de gráficos que representam a relação entre o valor experimental e o valor determinado pelo modelo. A capacidade preditiva do F-SAC foi avaliada através de diagramas de VLE não usados para o ajuste, observando a adequação da curva calculada pelo modelo com os pontos experimentais de diversas misturas com solventes de diferentes naturezas.

Para entender como os líquidos iônicos foram desenvolvidos até o momento no F-SAC, é necessário recapitular alguns trabalhos anteriores e descrever as etapas deste trabalho. O trabalho com líquidos iônicos no F-SAC iniciou junto com sua proposição, ainda em 2012, na dissertação de mestrado de Gerber (2012), que propôs o primeiro cátion-base, os primeiros ânions e construiu o primeiro banco de dados de IDAC para LIs. No seu trabalho de conclusão, Schneider (2015) trabalhou em expandir os ânions de LIs no F-SAC, com a construção de um novo banco de dados de IDAC para os ânions a serem

estudados. Como conclusão, após o trabalho, foi identificado um erro no processo de estimação de parâmetros dos líquidos iônicos realizado até o momento. Foi, portanto, necessário realizar a reparametrização de todos os grupos pré-existentis neste trabalho, além da expansão dos grupos disponíveis. Esse trabalho de reestimação dos parâmetros foi a base deste trabalho, associado à expansão dos cátions.

Nesse processo, foram utilizados como base parâmetros já disponibilizados por Possani, Staudt e Soares (2016) para os grupos que compõem os alcanos, alcenos, cicloalcanos e cicloalcenos. O grupo ACH, que representa um carbono aromático como o presente nos anéis de benzeno, passou por um refinamento com dados de IDAC disponíveis no grupo, mas sem misturas com líquidos iônicos.

Na representação de líquidos iônicos não foi considerada a possibilidade de formação de ligação de hidrogênio. Nem entre os íons de líquidos iônicos, nem entre um íon e os solventes de trabalho – alcanos, alcenos e aromáticos. Essa decisão se deu por dois principais fatores: a falta de consenso no meio científico sobre a existência desse tipo de interação com líquidos iônicos, como exposto anteriormente, e a redução do número de graus de liberdades para representar as substâncias.

### 3.2 NOVA ESTIMATIVA DOS PARÂMETROS DOS LIs

Como primeira etapa deste trabalho, foram reestimados os parâmetros dos LIs – o cátion-base do imidazólio e os ânions adicionados em 2015, utilizando o banco de dados de IDAC já existente. Esse primeiro reajuste já apresentou resultados interessantes e de maior qualidade dos que vinham sendo obtidos até então, o que motivou a continuidade deste trabalho, e demonstrou a capacidade de aplicação do modelo F-SAC à líquidos iônicos. Nesse momento os parâmetros de cinco ânions de LIs com cátions baseados no 1-etil-3-metilimidazólio foram estimados em conjunto para valores de IDAC para misturas com hidrocarbonetos.

Na segunda etapa, os cinco ânions inicialmente propostos em 2012 foram reestimados, com o uso dos parâmetros anteriormente estimados para o 1-etil-3-metilimidazólio, com valores de IDAC de misturas de LI com hidrocarbonetos e aromáticos. Por fim, foi realizada uma nova estimação, com uso apenas do otimizador local, para o [EMIM] com todos os ânions já estimados.

Como trabalho paralelo, foi analisada a aplicação do F-SAC para misturas de terpenos e terpenóides com líquidos iônicos. Os resultados obtidos não foram os mais adequados, o que suscitou a ideia da possibilidade de formação de ligações de hidrogênio por parte dos líquidos iônicos. Porém ao revisar a literatura a respeito, percebeu-se o acalorado debate em torno da existência de ligações de

hidrogênio em líquidos iônicos, e a abordagem da possível existência e estimação de parâmetros binários de ligação de hidrogênio para líquidos iônicos no F-SAC foi reservada para trabalhos futuros.

### 3.3 ADIÇÃO DE NOVOS CÁTIOS — PIRIDÍNIO E PIRROLIDÍNEO

Apesar da expansão dos ânions no F-SAC, até o presente momento não havia ocorrido nenhuma tentativa de expansão dos cátions. Os trabalhos até o momento eram limitados aos sais de 1-alkil-3-metil-imidazólios. Visando estender a possibilidade de construção de líquidos iônicos, neste trabalho foram propostos dois novos grupos de cátions de LIs para o F-SAC, o piridínio e o pirrolidínio. Seus parâmetros foram estimados com o uso de valores de IDAC de misturas com hidrocarbonetos, disponíveis na literatura. Ao realizar essa expansão se busca, também, demonstrar a potencialidade da lógica de contribuição de grupos, pois os parâmetros para o ânion [BTI] que já haviam sido anteriormente estimados foram utilizados para a estimação dos novos cátions.

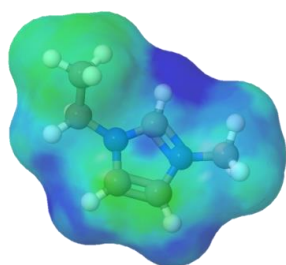
Como base para a construção dos cátions do tipo R-piridínio se optou por um grupo cátion base envolvendo a estrutura do piridínio, mantendo a abordagem *meta-file* para líquidos iônicos na concepção de grupos no F-SAC. O radical pode, portanto, ser construído a partir dos demais grupos disponíveis no modelo – nesse primeiro trabalho limitado a cadeias alifáticas. Como código para o grupo se escolheu a forma [PY].

Para os pirrolidínio a opção se deu pelo padrão dos cátions observados na literatura. A forma mais comum era a presença de R-metilpirrolidínio, que visando a maior simetria do grupo, resultou na escolha da estrutura do metil-metilpirrolidínio como cátion base para os sais de pirrol. Como código para o grupo se escolheu a forma [MMPYRR].

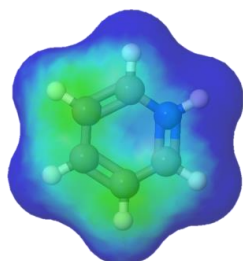
### 3.4 GRUPOS DE LÍQUIDOS IÔNICOS EXISTENTES

Ao final deste trabalho, já estavam disponíveis neste trabalho 10 ânions e 3 cátions para formar líquidos iônicos no F-SAC. O que permite a formação de 30 diferentes famílias de líquidos iônicos, e inúmeras moléculas possíveis, devido à extensão e variações da cadeia alquílica associada. Na Figura 3-5 podemos observar as estruturas e cavidades COSMO dos 3 cátions-base: 1-etil-3-metil-imidazólio, piridínio, metil-metil-pirrolidíneo. Os ânions estão expostos na Figura 3-6.

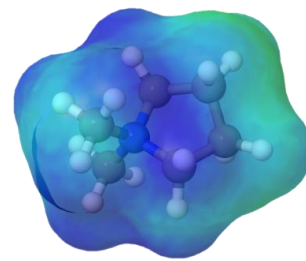




1-etil-3-metil imidazólio  
[EMIM]



Piridínio  
[PY]

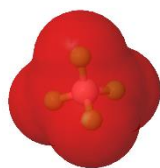


N-metil-n-metil-pirrolidínio  
[MMPYRR]

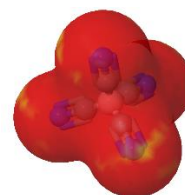
Figura 3-5 Representação das superfícies de van der Waals dos cátions-base utilizados, onde o verde representa regiões neutras, o vermelho regiões de carga negativa (e carga induzida positiva), e os tons azulados representam regiões de carga positiva.



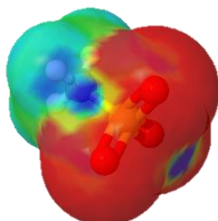
Cloreto  
[CL]



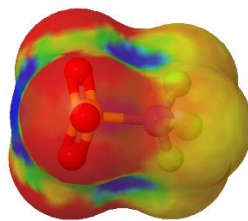
Tetrafluoroborato  
[BF4]



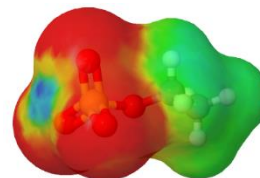
Tetracianoborato  
[TCB]



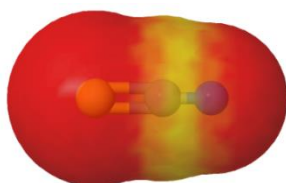
Metanosulfonato  
[CH3SO3]



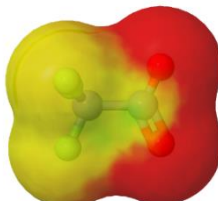
Trifluorometanosulfonato  
[CF3SO3]



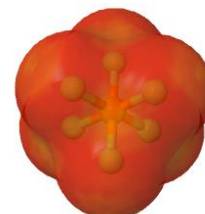
Etilsulfato  
[C2H5OSO3]



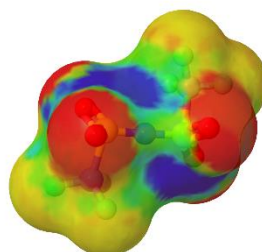
Tiocianato  
[SCN]



Trifluoroacetato  
[TFA]



Hexafluorofosfato  
[PF6]



Bis(trifluorometanosulfonil)imida  
[BTI]

Figura 3-6 Representação das superfícies de van der Waals dos ânions utilizados, onde o verde representa regiões neutras, o vermelho regiões de carga negativa (e carga induzida positiva), e os tons azulados representam regiões de carga positiva.

### 3.5 DESENVOLVIMENTO DE CÓDIGO PARA TRABALHO COM O MODELO UNIFAC (Do), DE FORMA A SER FACILMENTE EXPANDIDO (UNIFAC\_NEW)

Um ponto negativo dos trabalhos envolvendo F-SAC com líquidos iônicos até então era a falta de uma capacidade de comparar os resultados obtidos com outros modelos de Gibbs de excesso. Dessa forma, a observação da qualidade dos parâmetros se resumia à observação do ajuste dos dados, seja através do coeficiente de correlação  $R^2$  ou do Desvio Médio Absoluto (AAD). Para melhorar as discussões da qualidade dos parâmetros, foram obtidos dados de VLE para avaliar a capacidade preditiva do *status* atual do F-SAC com líquidos iônicos. Também, para fins de comparação de desempenho dos resultados obtidos, se utilizou, quando possível o modelo UNIFAC (Do). Até o momento, para os cálculos com o modelo UNIFAC (Do) era utilizado o código do pacote termodinâmico VRTherm (VRTECH). Neste pacote os dados de interação estão arquivados em um banco de dados que introduz uma relativa dificuldade em seu acesso e ampliação. Assim, uma nova implementação foi construída no presente trabalho, não apenas adicionando os parâmetros disponíveis para líquidos iônicos, mas também com objetivo de facilitar a expansão dos parâmetros e componentes. Na implementação proposta, chamada provisoriamente de UNIFAC\_new, os parâmetros do UNIFAC são armazenados em formato .csv, de forma padronizada. De maneira que qualquer usuário possa alterar, adicionar ou excluir parâmetros e componentes do modelo UNIFAC (Do) sem necessidade de alterar os códigos da implementação ao acessar ou modificar o banco de dados do VRTherm. Para realizar alterações apenas é necessário um editor de texto simples, como o bloco de notas nativo do Windows ou mesmo o Notepad++, recomendado por este autor.

O código utilizado para implementar o modelo UNIFAC (Do) foi refatorado e deu origem ao, provisoriamente chamado, UNIFAC-new. Para garantir que ambos os algoritmos obtêm resultados idênticos ou similares, algumas rodadas de comparação entre a implementação proposta e a anterior, sem componentes de líquidos iônicos, foram realizadas com o objetivo de validar a implementação proposta e encontrar erros. Dois bancos de dados foram usados para fins comparativos: o HB\_new contendo misturas que formam ligação de hidrogênio; e o non\_HB\_new que contém misturas que não formam ligação de hidrogênio. Na Figura 3-7 estão expostas as comparações entre as implementações para esses bancos de dados, um teste para demonstrar que a nova implementação proposta tem comportamento esperado. As figuras não são idênticas, devido ao menor número de componentes no UNIFAC-new resultando em 1220 pontos contra 1261 pontos da implementação anterior para misturas sem formação de ligações de hidrogênio; e em 1007 pontos contra 1016 pontos da implementação anterior para misturas com formação de ligações de hidrogênio. Os componentes faltantes, não sendo objeto deste estudo, não



foram adicionados ao arquivo de componentes do UNIFAC-new. Entretanto as pequenas diferenças resultantes não impedem a percepção visual de equivalência entre os códigos propostos, validando essa nova implementação. Portanto, nas análises de resultados, as figuras contendo o modelo UNIFAC (Do) estarão utilizando a implementação nova, porém se trata da mesma formulação e dos parâmetros divulgados pelo próprio Consórcio UNIFAC.

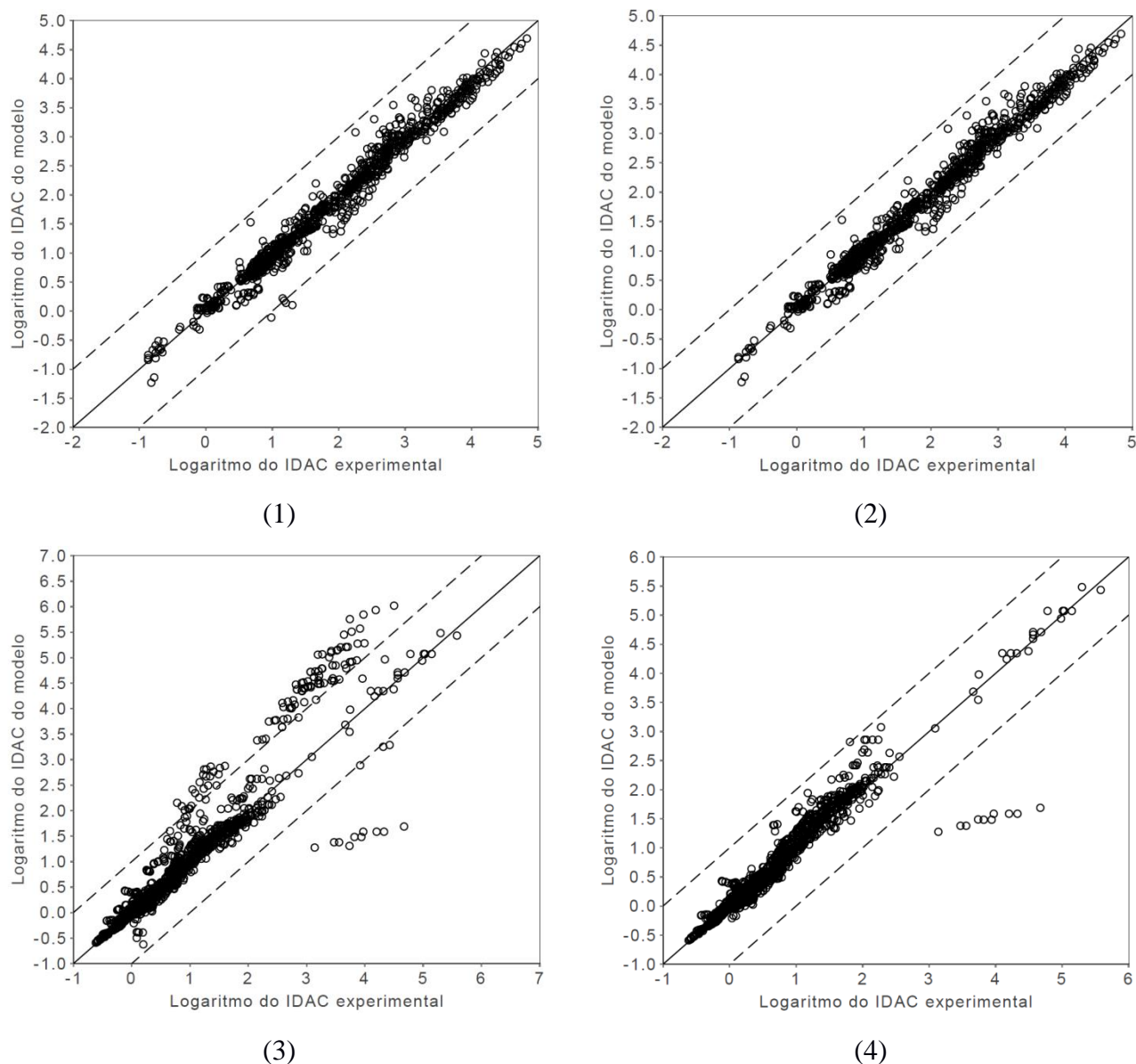


Figura 3-7 Comparação entre as implementações para o modelo UNIFAC (Do): implementação anterior – ímpares, UNIFAC\_new - pares. Para moléculas que formam ligação de hidrogênio (1 e 2) e que não formam ligação de hidrogênio (3 e 4).



## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para a estimação de parâmetros de LIs no F-SAC foram utilizados apenas dados de IDAC. No total foram utilizados 1514 pontos em diferentes temperaturas para as estimações dos diversos ânions com o cátion-base 1-etil-3-metil-imidazólio.

Com esses dados foram estimados 33 parâmetros eletrostáticos ( $Q_k^a$ ,  $Q_k^b$  e  $\sigma^a$ ) para os grupos de líquidos iônicos. Outros 22 parâmetros geométricos ( $Q_k$  e  $R_k$ ) foram obtidos da cavidade COSMO através de metodologia apresentada em Gerber (2012), e não foram empiricamente estimados neste trabalho. Os parâmetros eletrostáticos estimados neste trabalho estão dispostos na Tabela 4-1, enquanto os parâmetros geométricos estão na Tabela 4-2.

O parâmetro  $\beta_k$  proposto por Possani, Flôres, *et al.* (2014) não foi considerado, permanecendo igual a 0, e não será apresentado, assim como os parâmetros referentes à interação binária de ligação de hidrogênio de LIs. Nenhum dos parâmetros globais do modelo F-SAC previamente publicados foram alterados neste trabalho.

*Tabela 4-1 Parâmetros eletrostáticos obtidos com dados de IDAC neste trabalho*

| Grupo           | Carga Aparente | $Q_k^a$ | $Q_k^b$ | $\sigma^a$ |
|-----------------|----------------|---------|---------|------------|
| <b>EMIM</b>     | -1             | 44.007  | 8.9652  | -6.77E-3   |
| <b>MMPYRR</b>   | -1             | 1.116   | 145.71  | -6.81E-3   |
| <b>PY</b>       | -1             | 73.774  | 4.691   | -7.20E-3   |
| <b>BTI</b>      | +1             | 77.055  | 28.470  | 13.5E-3    |
| <b>TFA</b>      | +1             | 15.009  | 50.939  | 11.7E-3    |
| <b>TCB</b>      | +1             | 66.165  | 47.412  | 14.7E-3    |
| <b>BF4</b>      | +1             | 44.013  | 44.872  | 1.83E-3    |
| <b>CF3SO3</b>   | +1             | 26.883  | 38.579  | 9.96E-3    |
| <b>C2H5OSO3</b> | +1             | 3.428   | 61.986  | -10.4E-3   |
| <b>SCN</b>      | +1             | 56.556  | 8.7948  | 14.8E-3    |
| <b>CL</b>       | +1             | 27.058  | 14.615  | 14.0E-3    |

Os resultados da estimação com IDAC para misturas com alcanos, alcenos e aromáticos com líquidos iônicos baseados no 1-etil-3-metil-imidazólio podem ser observados na Figura 4-1, onde as linhas tracejadas acima e abaixo da diagonal principal representam uma margem de erro de desvio positivo e negativo de uma unidade de logaritmo natural. De forma geral o F-SAC, para todos os ânions com 1-alkil-3-etil-imidazólios, apresentou um  $R^2$  de 0.9794 e o valor de AAD de 0.1721. Enquanto o UNIFAC, para os ânions em que foi capaz de atuar com os parâmetros disponibilizados, apresentou um

$R^2$  de 0.9699 e o valor de AAD de 0.1643. A Tabela 4-3 traz os desvios obtidos, para os ânions onde não foi possível comparar o desempenho com o modelo UNIFAC (Do), devido à falta de parâmetros publicados, cujas misturas estão expostas na Figura 4-2. Conforme pode-se observar, foi obtida uma boa correlação com os dados experimentais.

Tabela 4-2 Parâmetros geométricos dos subgrupos deste trabalho

| Grupo    | $R_k (\text{\AA}^3)$ | $Q_k (\text{\AA}^2)$ |
|----------|----------------------|----------------------|
| EMIM     | 155.17               | 160.62               |
| PYRR     | 148.97               | 146.83               |
| PY       | 106.2                | 118.43               |
| BTI      | 212.01               | 194.89               |
| TFA      | 93.65                | 107.01               |
| TCB      | 147.85               | 159.84               |
| BF4      | 71.62                | 88.99                |
| CF3SO3   | 115.28               | 124.68               |
| C2H5OSO3 | 100.78               | 136.36               |
| SCN      | 69.23                | 86.21                |
| CL       | 36.09                | 52.81                |

Na Tabela 4-4 estão apresentados os desvios obtidos para os ânions que possuem parâmetros do UNIFAC (Do), e foi possível comparar o desempenho entre os modelos. Percebe-se que o F-SAC obteve menores valores de AAD. Nesta análise é possível perceber que o F-SAC superou o UNIFAC (Do), em especial para o [BF4] e o [CF3SO3]. O [BTI] foi o único ânion onde o UNIFAC (Do) obteve um  $R^2$  maior que o encontrado no F-SAC, mesmo com um AAD 50% maior.

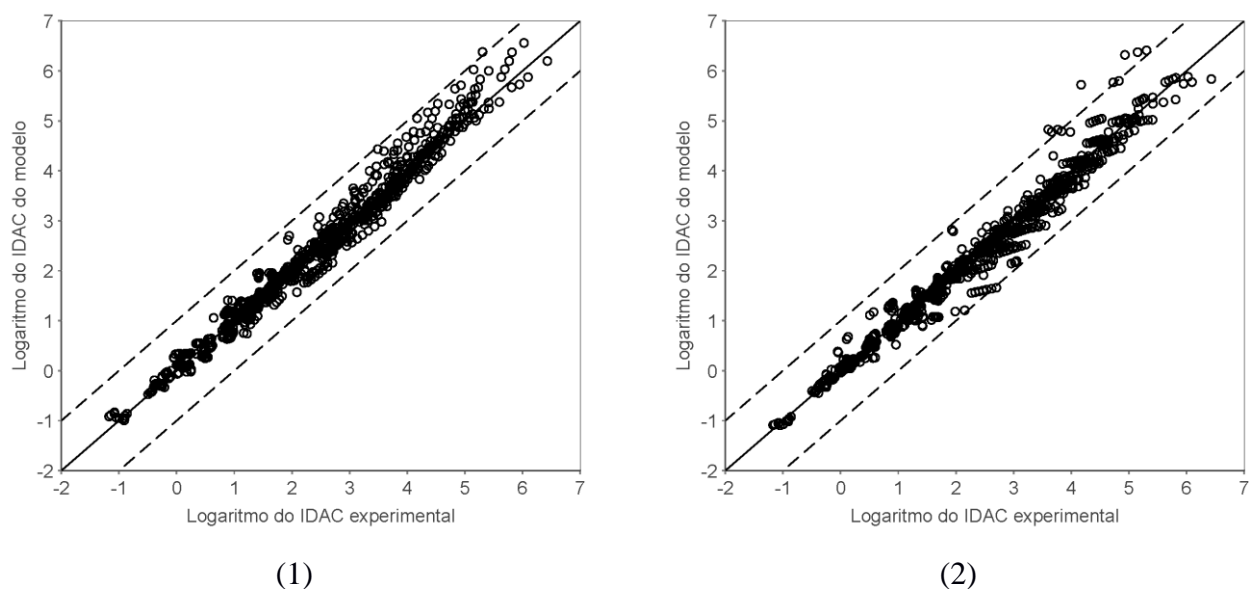


Figura 4-1 Comparação dos valores de IDAC calculados pelos modelos F-SAC (1) e UNIFAC (Do) (2) com os valores experimentais para LI baseados em 1-álquil-1-metilimidazólio com os ânions [BF4], [CF3SO3] e [BTI]

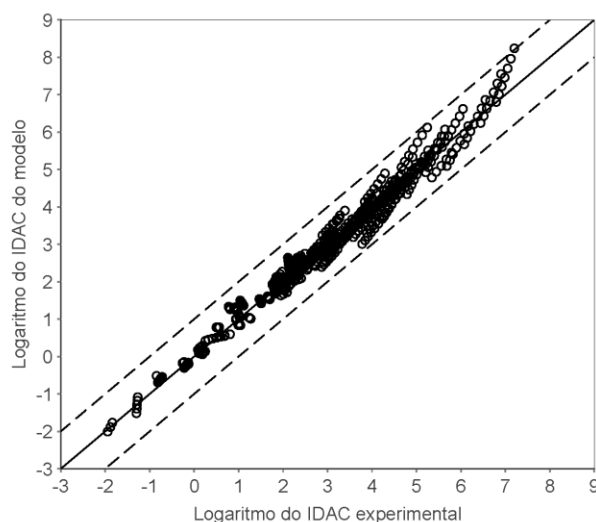


Figura 4-2 Comparação dos valores de IDAC calculados pelos modelos F-SAC com os valores experimentais para LI baseados em 1-alquil-1-metilimidazólio com os ânions [CL], [TCB], [TFA], [SCN] e [C2H5OSO3]

Tabela 4-3 Número de pontos, coeficiente de correlação e AAD para os grupos ânions de LI sem comparativo com o UNIFAC

| Ânion           | Número de pontos | R <sup>2</sup> | AAD    |
|-----------------|------------------|----------------|--------|
| <b>C2H5OSO3</b> | 42               | 0.9903         | 0.1137 |
| <b>TCB</b>      | 165              | 0.9706         | 0.1674 |
| <b>TFA</b>      | 141              | 0.9799         | 0.1765 |
| <b>SCN</b>      | 140              | 0.9680         | 0.2901 |
| <b>CL</b>       | 36               | 0.9317         | 0.1811 |

Tabela 4-4 Quadro comparativo de número de pontos, coeficiente de correlação e AAD para os grupos ânions presentes no UNIFAC (Do)

| Ânion         | Número de pontos | R <sup>2</sup> <sub>F-SAC</sub> | R <sup>2</sup> <sub>UNIFAC(Do)</sub> | AAD <sub>F-SAC</sub> | AAD <sub>UNIFAC</sub> |
|---------------|------------------|---------------------------------|--------------------------------------|----------------------|-----------------------|
| <b>BF4</b>    | 284              | 0.9591                          | 0.9489                               | 0.2428               | 0.2570                |
| <b>BTI</b>    | 396              | 0.9826                          | 0.9918                               | 0.0942               | 0.0652                |
| <b>CF3SO3</b> | 203              | 0.9715                          | 0.9387                               | 0.1809               | 0.2328                |

Foram parametrizadas, também, as ligações de hidrogênio entre a água e cinco ânions deste trabalho ([CF3SO3], [BTI], [SCN], [TFA] e [TCB]). Apesar de o banco de dados experimental utilizado ser pequeno, os valores encontrados estão na mesma ordem dos encontrados para substâncias clássicas (a energia de ligação entre dois metanóis é de 2.2111). Esse resultado, embora preliminar, serve como um passo inicial para o estudo de ligações de hidrogênio com LI no F-SAC, que pode ser expandido para incluir álcoois, cetonas, aldeídos, éteres e ésteres.

#### 4.1 AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE PREDITIVA DO F-SAC PARA VLE PARA [RMIM][BTI]

Visando validar os parâmetros obtidos apenas com informações de IDAC, foram coletados dados de equilíbrio líquido-vapor para avaliar a capacidade preditiva do F-SAC. Com esses dados pode-se avaliar os possíveis desvios decorrentes do ajuste dos parâmetros, ou mesmo validar o ajuste realizado. Em um primeiro momento podemos avaliar se o aumento da cadeia alquílica do cátion imidazólio afeta a qualidade do ajuste, isto é, se a premissa de que se pode utilizar a contribuição de grupos é válida. Com esse fim podemos observar as curvas de VLE previstas pelo F-SAC para misturas com hexano e [HMIM][BTI] e [OMIM][BTI] na Figura 4-3. Ao comparar as curvas geradas com os pontos experimentais é possível, na região onde ocorre o equilíbrio líquido-vapor, uma boa capacidade preditiva – simulando adequadamente o comportamento observado experimentalmente. Neste caso também é observado um desvio levemente maior que o observado para o UNIFAC (Do), porém é importante observar que enquanto o F-SAC foi parametrizado apenas com dados de IDAC, o UNIFAC (Do) utiliza outras propriedades, como VLE, LLE e entalpias de excesso ( $h^E$ ). Ademais, a alteração da cadeia alquílica do cátion, de uma hexila para uma octila, gerou apenas um pequeno desvio no comportamento do VLE, o que referenda a contribuição de grupos para construir os íons componentes dos líquidos iônicos.

*Tabela 4-5 Parâmetros para a ligação de hidrogênio entre ânions e a água no F-SAC*

| Grupo Aceptor | Grupo Doador | Energia de ligação | Número de pontos |
|---------------|--------------|--------------------|------------------|
| [CF3SO3]      | H2O          | 4.6165             | 5                |
| [BTI]         | H2O          | 5.2662             | 15               |
| [SCN]         | H2O          | 6.8519             | 5                |
| [TFA]         | H2O          | 6.5073             | 3                |
| [TCB]         | H2O          | 3.6499             | 13               |

Para analisar o efeito da presença de elétrons-pi no solvente, a Figura 4-4 permite comparar o VLE de octano/octeno com [BMIM][BTI]. Nesta figura, não se percebe grande diferença decorrente da presença de uma ligação dupla no solvente.

Também foram analisados os equilíbrios com cadeias cíclicas. O ciclohexano foi utilizado como referência, para soluções com [EMIM], [BMIM] e [HMIM] com [BTI]. Os diagramas obtidos estão dispostos na Figura 4-5. Foi possível, assim como nos casos anteriores, prever o comportamento do trecho de equilíbrio líquido-vapor. Algo interessante ocorreu com o aumento da cadeia alquílica associada ao cátion – a região de existência de VLE aumentou com o aumento da cadeia, semelhante ao que ocorre, nos alcanos lineares. Esse fenômeno ocorre, pois com a maior complexidade do LI, maior

tamanho e maior região apolar, é mais fácil para os componentes volatilizarem. O que permite supor que LIs com cadeias alquílicas associadas mais longas podem ser interessantes para a recuperação de produtos voláteis – fator que deve ser ponderado com outras propriedades envolvidas. Para esse caso a predição de VLE do F-SAC acompanhou corretamente o aumento da faixa de existência de VLE.

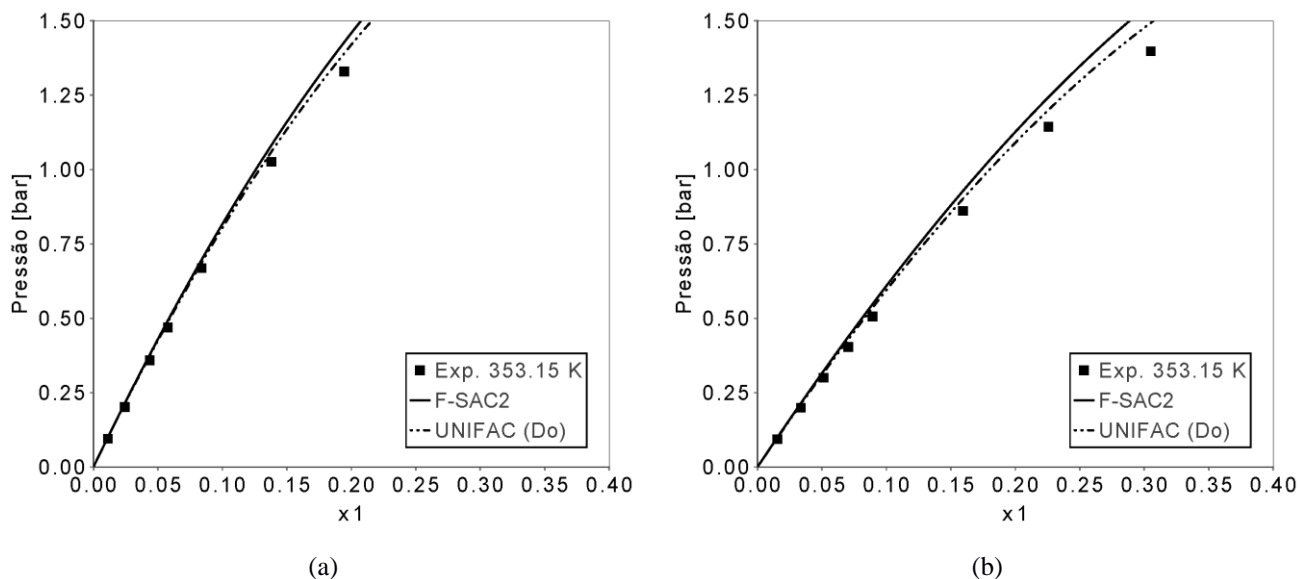


Figura 4-3 Equilíbrio líquido-vapor para o hexano (1) com (2): [HMIM] [BTI] (a) e [OMIM] [BTI] (b) a 353K

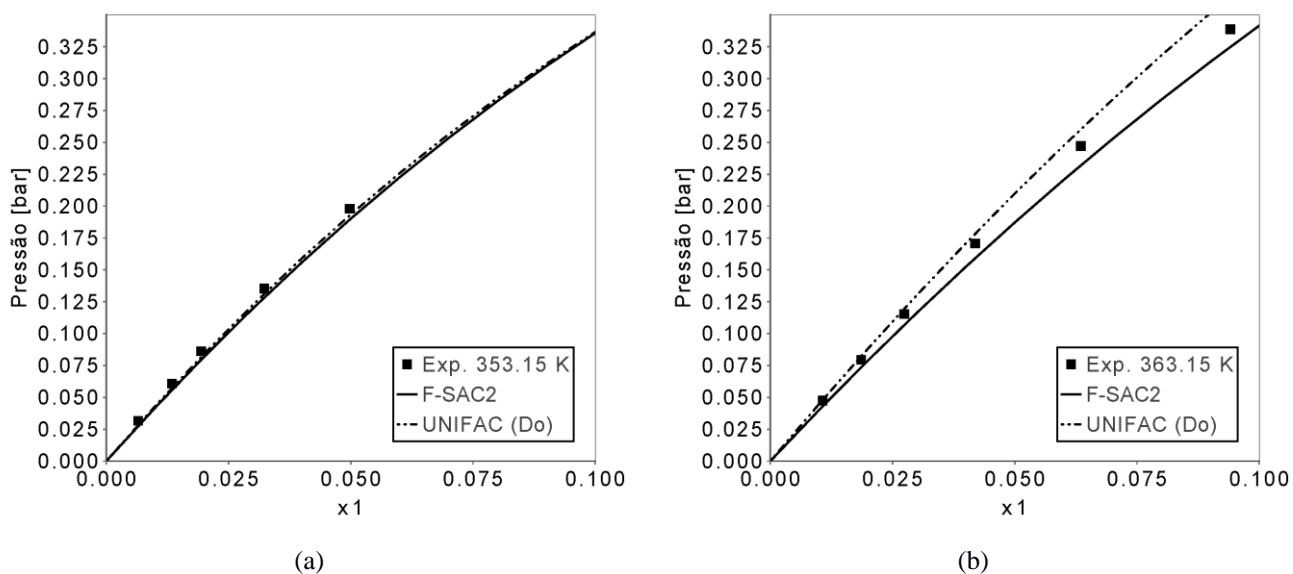


Figura 4-4 Equilíbrio líquido-vapor para (1): octano (a) e octeno (b); com [BMIM] [BTI] (2).

As possíveis interações  $\pi$  foram observadas através dos cicloalcanos, em misturas de ciclohexeno com [EMIM] [BTI] e com [HMIM] [BTI], cujos VLEs estão dispostos na Figura 4-6. Percebe-se que o

F-SAC obteve uma excelente predição tanto para o [EMIM] quanto para o [HMIM]. Novamente, o aumento da cadeia alquílica associada ao cátion aumentou a região de VLE.

Algo importante a ser observado sobre os diagramas aqui expostos é que o equilíbrio líquido-vapor ocorreu principalmente em regiões de baixa concentração de LI, e os equilíbrios estabelecidos foram em condições de vácuo (menos de 1 bar). Essas condições divergem das principais aplicações propostas para os líquidos iônicos, normalmente em altas pressões e temperaturas. Entretanto, o objetivo da análise é observar a capacidade dos modelos F-SAC e UNIFAC (Do) de prever o comportamento no equilíbrio, e através da análise inferir as vantagens e dificuldades dos modelos.

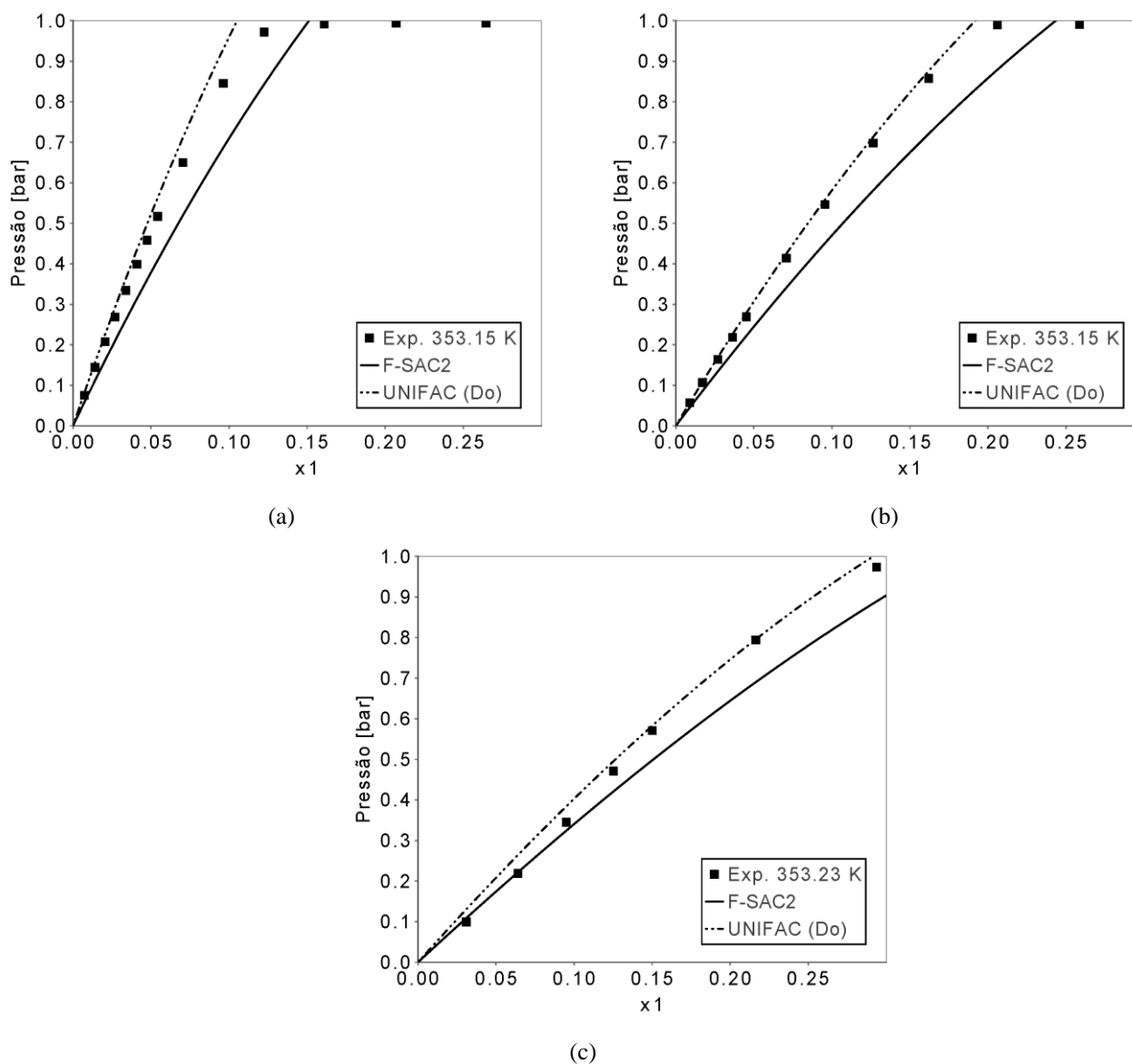


Figura 4-5 Equilíbrio líquido-vapor para o ciclohexano (1) com (2): [EMIM] [BTI] (a), [BMIM] [BTI] (b) e [HMIM] [BTI] (c) a 353K.



Os LIs aqui estudados apresentam em comum a presença de um ciclo aromático nos cátions, sendo normalmente a localização apontada para a posição da carga. Os efeitos de aromaticidade podem ser relevantes, e sua influência em um possível desvio é algo que pode ser interessante de observar, ou não observar. Portanto é interessante observar o comportamento dos líquidos iônicos com os parâmetros propostos em misturas com componentes aromáticos. As misturas analisadas estão expostas na Figura 4-7.

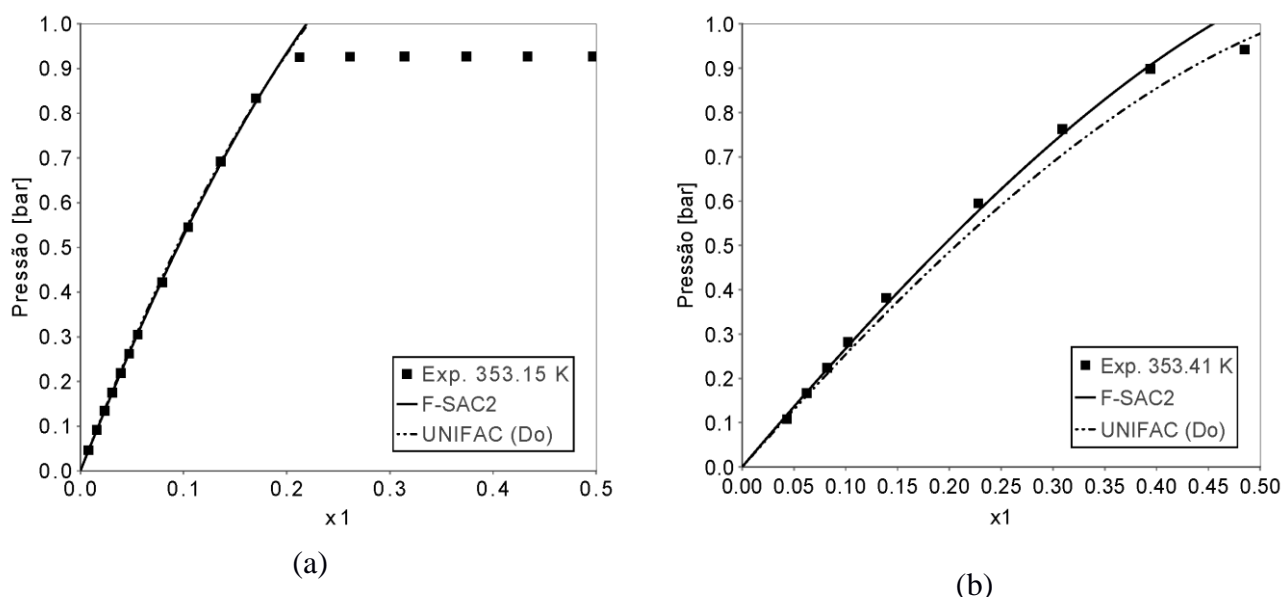
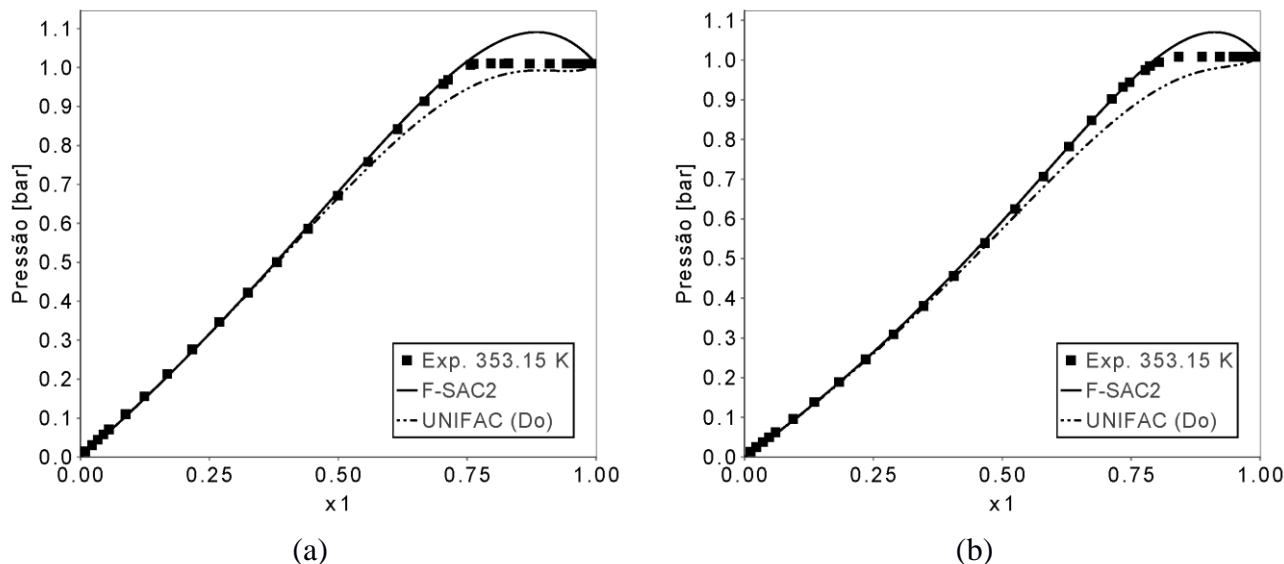
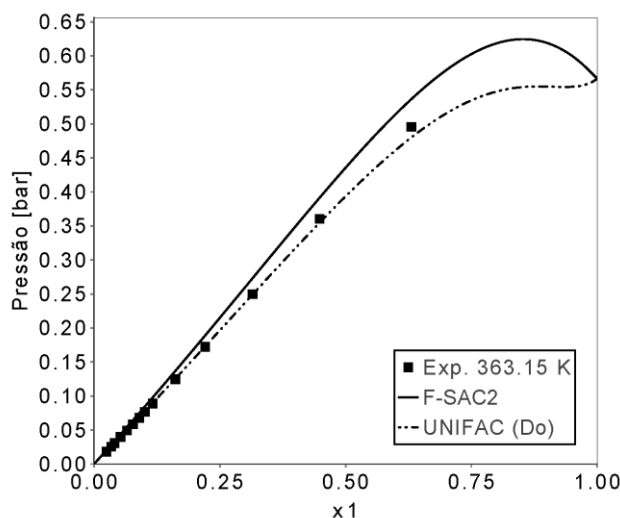


Figura 4-6 Equilíbrio líquido-vapor para o ciclohexeno (1) com (2): [EMIM] [BTI] (a) e [HMIM] [BTI] (b) a 353K.





(c)

Figura 4-7 Equilíbrio líquido-vapor para o benzeno (1) com (2): [EMIM] [BTI] (a) e [BMIM] [BTI] (b); e tolueno (1) com [BMIM] [BTI] (2) (c).

## 4.2 AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE PREDITIVA DO F-SAC PARA VLE PARA [RMIM][BF4]

Além do [BTI] também foram encontrados na literatura dados de VLE para misturas com tetrafluoroborato de 1-alkil-3-metilimidazólio. Para analisar o desempenho dos parâmetros obtidos neste trabalho para o grupo [BF4], a análise dos equilíbrios líquido-vapor pode nos dar informações sobre a qualidade dos parâmetros do grupo [BF4]. Na Figura 4-8 estão expostos os VLEs destes LIs com benzeno. Exceto para o [HMIM], o F-SAC se mostrou mais adequado na predição do comportamento de VLE que o UNIFAC (Do). Entretanto houve um deslocamento da curva, de ambos os modelos, com o aumento da cadeia alquílica do imidazólio, onde o [BMIM] obteve o melhor ajuste (b). Apesar da escala da figura ressaltar os desvios, esse fenômeno pode estar relacionado com a contribuição de grupos.

## 4.3 EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO

A Figura 4-9 mostra o equilíbrio líquido-líquido (LLE) de uma mistura de 1-octeno e [HMIM][BTI] a 101.3 kPa. Considerando que os LIs foram ajustados apenas com dados de IDAC onde o LI está em diluição infinita, ou seja, com a concentração praticamente zero, o resultado obtido para a fase rica em LI mostra uma boa capacidade preditiva.

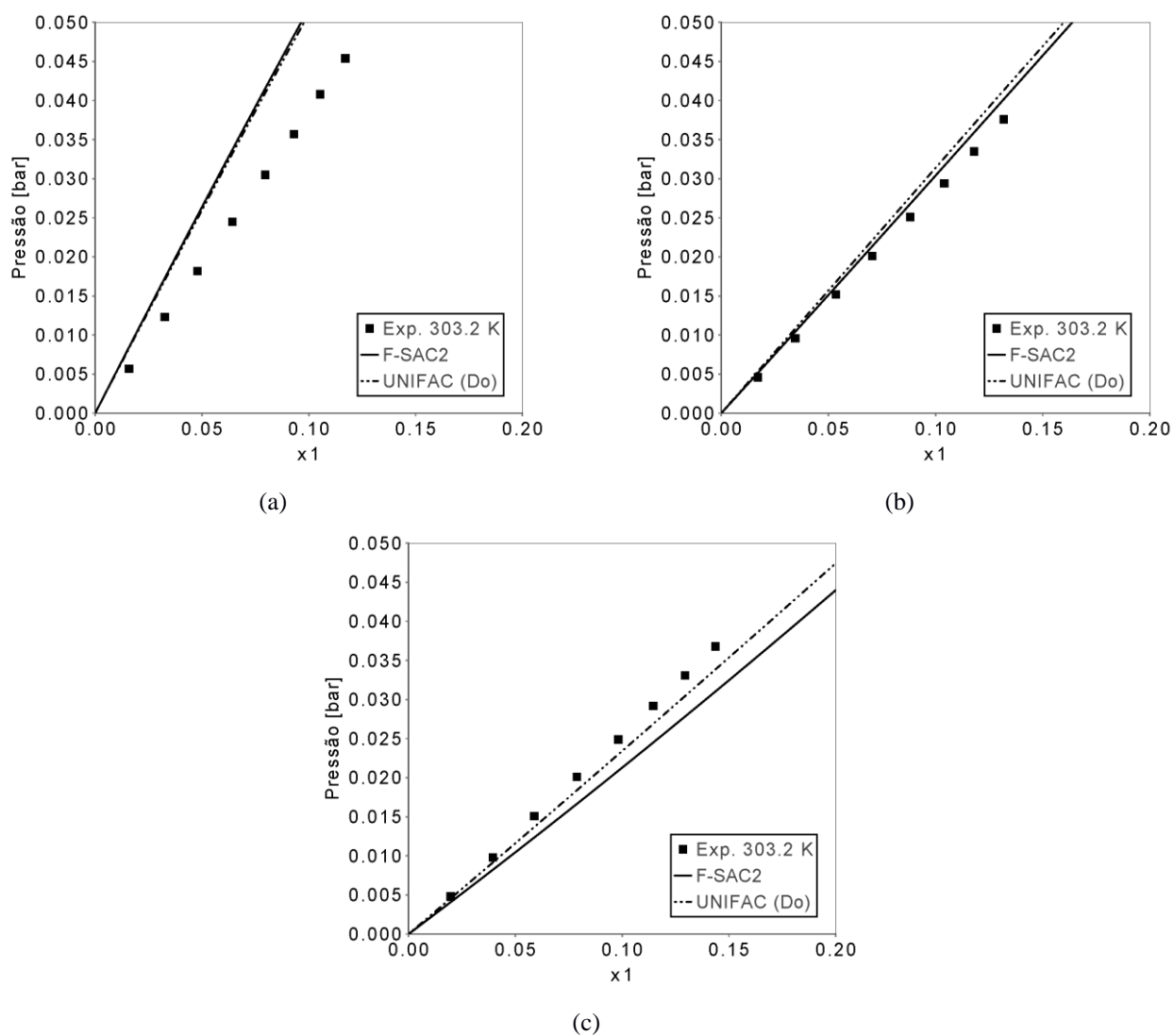


Figura 4-8 Equilíbrio líquido-vapor para o benzeno (1) com (2): [EMIM] [BF<sub>4</sub>] (a), [BMIM] [BF<sub>4</sub>] (b) e [HMIM] [BF<sub>4</sub>] (c).

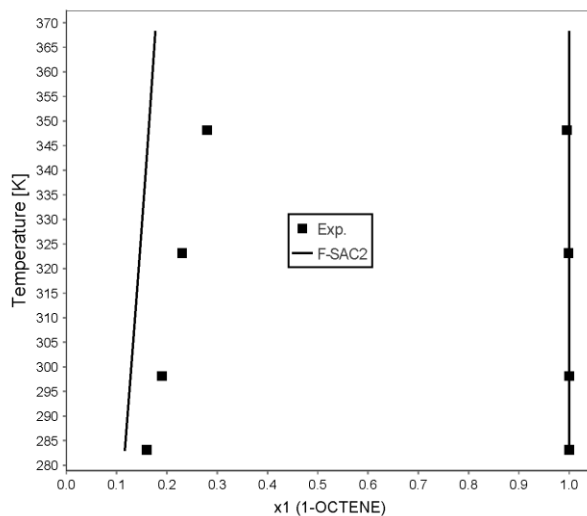


Figura 4-9 Equilíbrio líquido-líquido para o 1-octeno (1) / (2) [HMIM] [BTI] a 101.3 kPa. Dados experimentais de AHOSSEINI, SENSENICH, et al. (2010).

#### 4.4 ENTALPIAS DE EXCESSO

A entalpia de excesso é um dos principais testes para modelos termodinâmicos, em especial para verificar o desempenho dos parâmetros em relação à dependência com a temperatura. A Figura 4-10 representa o cálculo de entalpia de excesso ( $h^E$ ) para alcanos e [HMIM][BTI]. Nessas figuras ocorre a geração de duas fases em coexistência, demarcada pelo ponto acentuado da curva. Com essa informação é possível visualizar a predição de concentração em que ocorre a formação de duas fases para os sistemas demonstrados.

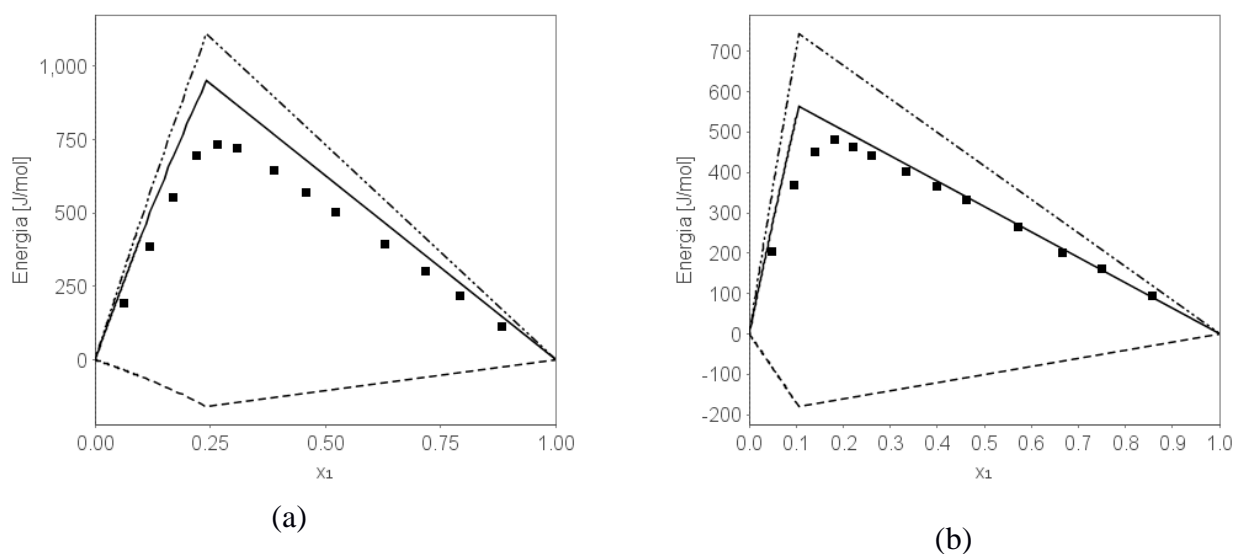


Figura 4-10 Entalpia de excesso para: (1) metilciclohexano (a) e octano (b) e (2) [HMIM][BTI] a 363K.

Na Figura 4-11 estão expostas  $h^E$  para sistemas com aromáticos e [RMIM][BTI]. O F-SAC foi capaz de representar a tendência do comportamento, com certo erro nos valores de maior amplitude.

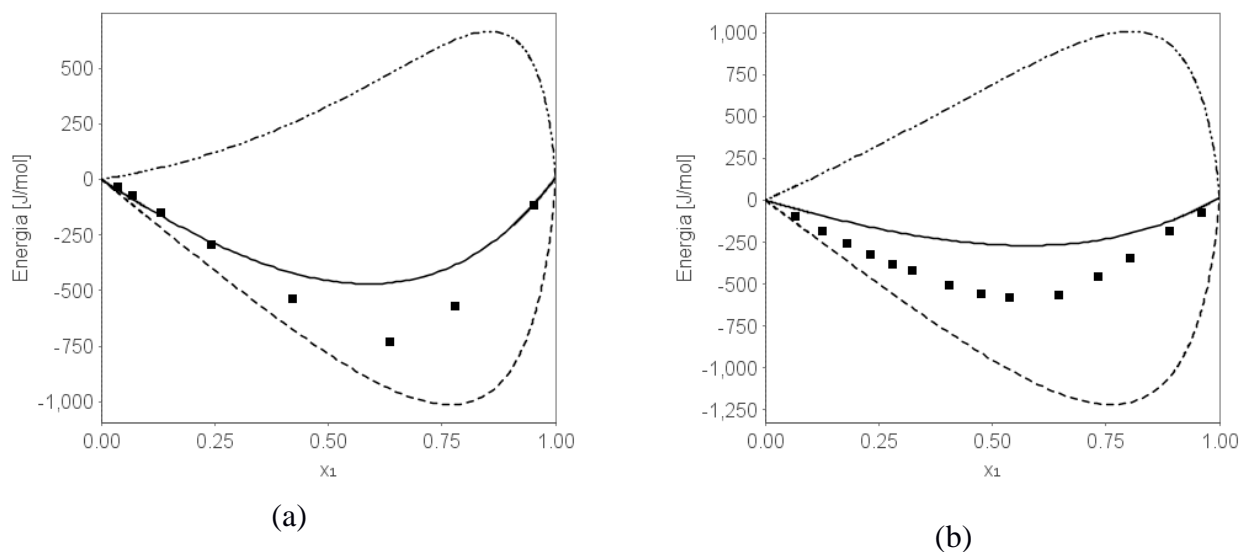


Figura 4-11 Entalpia de excesso para: benzeno(1) / [EMIM][BTI](2) (a) a 323K e tolueno(1) / [BMIM][BTI](2) (b) a 363K.

A Figura 4-12 traz  $h^E$  para heptano e hexeno com [BMIM][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]. Novamente ocorre a formação de duas fases em coexistência, e a concentração onde isso ocorre é prevista pelo F-SAC. Para esse LI houve um erro maior nos valores preditos – o que indica que os parâmetros encontrados podem não ser os mais adequados.

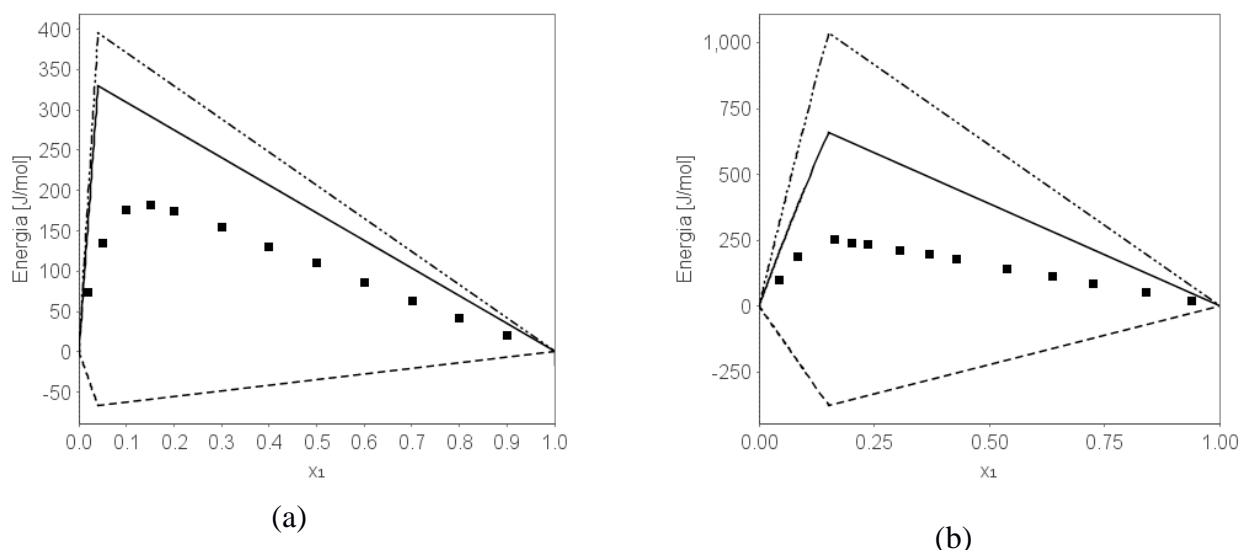


Figura 4-12 Entalpia de excesso para: (1) heptano a 363K (a) e hexeno a 413K (b) e (2) [BMIM][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>].

A Figura 4-13 em contrapartida mostra a entalpia de excesso para uma mistura de dois LIs, [EMIM][BF<sub>4</sub>] e [HMIM][BF<sub>4</sub>], com o mesmo ânion a 303 K. É interessante perceber que o F-SAC foi capaz de reproduzir o comportamento observado experimentalmente.

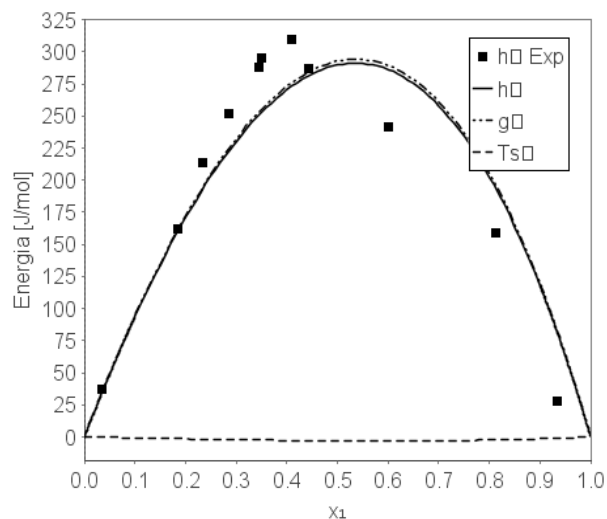


Figura 4-13 Entalpia de excesso para [EMIM][BF<sub>4</sub>] (1) / [HMIM][BF<sub>4</sub>] (2) a 303K.

#### 4.5 NOVOS CÁTIONS: PIRIDÍNIO E PIRROLIDÍNIO

Para estimar os parâmetros eletrostáticos do grupo representando o piridínio foram utilizados 128 pontos de IDAC para misturas contendo os LIs [EPY][BTI] e [BMPY][BF<sub>4</sub>]. Ao comparar os modelos,

conforme a Figura 4-14, podemos visualmente perceber que o F-SAC obteve um ajuste melhor que o UNIFAC (Do) para os pontos utilizados. O F-SAC obteve um  $R^2$  de 0.9281 e o valor de AAD de 0.2749, enquanto o UNIFAC (Do) obteve um  $R^2$  de 0.4470 e o valor de AAD de 0.8313.

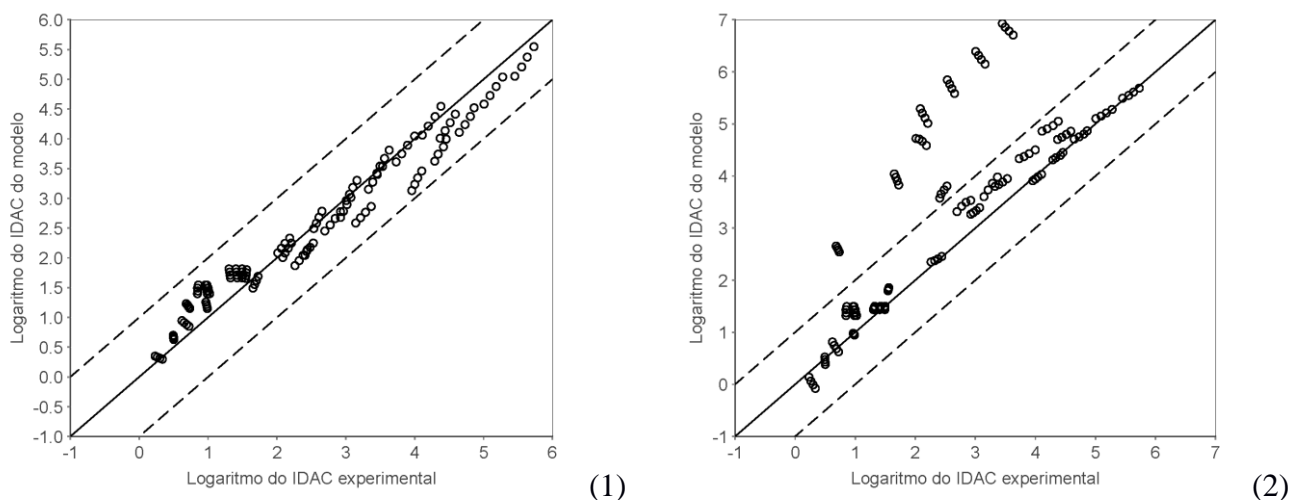


Figura 4-14 Comparação dos valores de IDAC calculados pelos modelos F-SAC (1) e UNIFAC (Do) (2) com os valores experimentais para LI baseados piridínio

O grupo que representa o cátion pirrolidínio teve seus parâmetros eletrostáticos estimados com o auxílio de 247 pontos de IDAC para misturas contendo os LIs propil-metil-pirrolidínio, butil-metil-pirrolidínio, pentil-metil-pirrolidínio, hexil-metil-pirrolidínio, octil-metil-pirrolidínio, decil-metil-pirrolidínio com o ânion BTI. Para esse grupo, o UNIFAC (Do) teve desempenho superior, conforme demonstrado na Figura 4-15. O F-SAC obteve um  $R^2$  de 0.9170 e o valor de AAD de 0.2478, enquanto o UNIFAC (Do) obteve um  $R^2$  de 0.9837 e o valor de AAD de 0.0962.

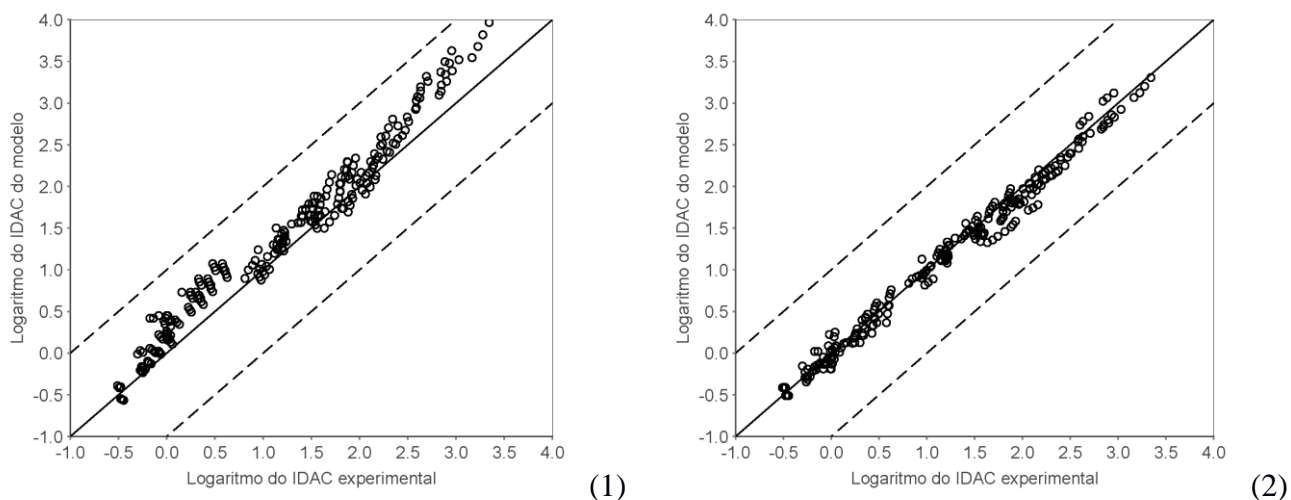


Figura 4-15 Comparação dos valores de IDAC calculados pelos modelos F-SAC (1) e UNIFAC (Do) (2) com os valores experimentais para LI baseados pirrolidínio

## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

---

O objetivo deste trabalho foi obter parâmetros para líquidos iônicos no modelo F-SAC. Devido a descoberta de erros nos parâmetros até então existentes, foram reestimados os parâmetros do grupo [EMIM] (1-etil-3-metil-imidazólio) e dos 8 ânions disponíveis com o auxílio de banco de dados de IDAC construído ao longo dos trabalhos anteriores. Também foram adicionados dois novos cátions-base: o piridínio e o pirrolidínio. Dessa forma é possível para o F-SAC, hoje, formar 24 diferentes líquidos iônicos com o uso de 33 parâmetros eletrostáticos estimados e 22 parâmetros de forma obtidos pela cavidade COSMO – estes não estimados nesse trabalho. Com o mesmo objetivo o modelo UNIFAC (Do) necessitaria de 180 parâmetros binários e 26 parâmetros individuais – todos estimados. Ou seja, o F-SAC, nesse caso, precisou estimar apenas 27% do número de parâmetros que o UNIFAC (Do) precisaria para plenamente representar os mesmos componentes – situação que tende a se agravar com a diversidade dos líquidos iônicos.

Foram geradas as primeiras curvas de VLE de LI para o F-SAC e comparadas com o desempenho do UNIFAC (Do). Em geral o F-SAC teve capacidade preditiva superior ao UNIFAC (Do), que utilizou dados de equilíbrio para obter seus parâmetros. O uso dos dados de VLE para a estimação dos parâmetros do F-SAC foi evitado neste trabalho, permitindo que essas curvas de equilíbrio sejam usados para testar a capacidade preditiva do modelo. Porém, nada impede que sejam coletados dados de VLE para estimação simultânea dos parâmetros com VLE, IDAC e outras informações disponíveis – de forma semelhante ao que ocorre dentro do consórcio UNIFAC. Os resultados também foram analisados com ajuda de entalpia de excesso e de um equilíbrio líquido-líquido.

Por fim, o estudo de propriedades termodinâmicas de líquidos iônicos é cada vez mais intenso. Nos últimos dez anos o número de dados experimentais relatados disparou. Quanto mais buscamos entender e obtemos amostras do comportamento dessas novas substâncias, melhor será a capacidade de desenvolver modelos termodinâmicos para representar a elas, suas misturas e reações.

### 5.1 TRABALHOS FUTUROS

É inevitável citar, como primeiro trabalho futuro, a expansão do F-SAC para novos cátions e ânions de LI. O grande número de substâncias disponíveis tanto nos ânions, quanto nos cátions, são material suficiente para diversos trabalhos – experimentais e de estimação de parâmetros – darem continuidade ao desenvolvimento do F-SAC no âmbito dos líquidos iônicos.

Apesar de discutida na revisão bibliográfica, a formação de ligações de hidrogênio merece um estudo detalhado para o F-SAC com LIs. O estudo preliminar com a água trouxe resultados empolgantes. Mesmo ainda sendo tópico de debate quanto a sua existência, ou não, a adição de parâmetros binários ao F-SAC para representar ligações de hidrogênio é um trabalho viável. A implementação para tanto já existe, entretanto, o principal desafio está em identificar sítios doadores e aceptores dentro da estrutura de líquidos iônicos e solventes que formam ligações de hidrogênio. Este desenvolvimento, com a devida base teórica e experimental, permitiria ampliar a precisão das predições de propriedades do F-SAC.

O estudo da solubilidade de gases em líquidos iônicos também desponta como promissor. Existe muito interesse no uso de LI de imidazólio para a captura de dióxido de carbono, tanto para o combate aos efeitos antropogênicos no clima, quanto para viabilizar sistemas de suporte a vida em missões espaciais de longa duração.

Aumentar os equilíbrios disponíveis para equilíbrios líquido-líquido e sólido-líquido, além de expandir os dados de VLE poderia trazer maior clareza de como os LIs se comportam e quão bem o F-SAC está simulando esses comportamentos.

Uma pesquisa interessante seria avaliar o desempenho do F-SAC e UNIFAC (Do) em estudos de caso, especialmente propostas de aplicação industrial de LI. A capacidade destes modelos em simular processos industriais é de extremo interesse para a engenharia química.

Por fim, aprimorar o código do UNIFAC\_NEW para possibilitar o ajuste de parâmetros do UNIFAC com o software e métodos de otimização já utilizados para o F-SAC. Desta forma seria possível fazer o teste comparando o F-SAC e o UNIFAC ajustando os parâmetros dos modelos com os mesmos dados experimentais. O que possibilitaria uma comparação mais adequada entre a qualidade dos modelos.

## 5.2 TRABALHOS DERIVADOS

Partes deste trabalho foram apresentadas em eventos científicos nacionais e internacionais. A primeira reparametrização dos grupos de líquidos iônicos foi apresentada no VIII Congresso Brasileiro de Termodinâmica Aplicada, na forma de pôster acompanhado de artigo completo sob o título “Correlação de Coeficiente de Atividade em Diluição Infinita para Alcanos, Alcenos e Cicloalcanos em Líquidos Iônicos Utilizando O F-SAC”, realizado em Aracaju em outubro de 2015.

A tentativa de abordar compostos mais complexos – terpenos e terpenóides – em mistura com líquidos iônicos foi apresentada no Oktoberforum 2016 sob o título “Avaliação do Uso do Modelo F-SAC para Escolha de Solventes na Extração de Óleos Essenciais Através de Líquidos Iônicos”. Evento



realizado anualmente pelo PPGEQ para divulgar as pesquisas que desenvolvidas pelo programa. Nesse evento os alunos de mestrado, de doutorado e pesquisadores apresentam o andamento dos seus trabalhos nos diversos projetos de pesquisa.

O progresso do trabalho de uso do modelo de atividade F-SAC com líquidos iônicos foi apresentado na conferência *Thermodynamics 2017* em trabalho intitulado “*Correlation of thermodynamic properties of Mixtures containing Imidazolium based Ionic Liquids with a reduced number of parameters with the F-SAC model*”, realizada em setembro de 2017 em Edimburgo.

Novos ânions foram expostos no IX Congresso Brasileiro de Termodinâmica Aplicada, na forma de pôster acompanhado de artigo completo com o título “Estimação de Parâmetros do Modelo F-SAC para os Ânions [BF<sub>4</sub>], [TCB], [CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>], [CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>] e [CL] de Líquidos Iônicos com Coeficiente de Atividade à Diluição Infinita”, realizado em Porto Alegre em outubro de 2017.

Por fim um condensado deste trabalho foi resumido em formato de artigo intitulado “*Extension of the F-SAC model to ions and application to Ionic Liquid Mixtures*” e submetido para publicação no periódico *Fluid Phase Equilibria*.



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- ABBOTT, A. P. et al. Processing of metals and metal oxides using ionic liquids. **Green Chem.**, v. 13, p. 471-481, 2011.
- ABRAMS, D. S.; PRAUSNITZ, J. M. Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess gibbs energy of partly or completely miscible systems. **AIChE Journal**, v. 21, n. 1, p. 116-128, 1975.
- ADEWUMI, M. Multiple Roots and Cubic Behavior. **John A. Dutton e-Education Institute**. Disponível em: <[https://www.e-education.psu.edu/png520/m10\\_p2.html](https://www.e-education.psu.edu/png520/m10_p2.html)>. Acesso em: janeiro 2018.
- AHOSSEINI, A. et al. **J. Chem. Eng. Data**, v. 55, n. 4, p. 1611-1617, 2010.
- ALEVIZOU, E. I.; PAPPA, G. D.; VOUTSAS, E. C. Prediction of phase equilibrium in mixtures containing ionic liquids using UNIFAC. **Fluid Phase Equilibria**, v. 284, n. 2, p. 99-105, Outubro 2009.
- ANDERSON, J. L.; J. DING, T. W.; D.W. ARMSTRONG. Characterizing ionic liquids on the basis of multiple solvation interactions. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 124, n. 47, p. 14247-14254, 2002.
- ANDREU, J. S.; VEGA, L. F. Capturing the Solubility Behavior of CO<sub>2</sub> in Ionic Liquids by a Simple Model. **J. Phys. Chem. C**, v. 111, n. 43, p. 16028-16034, 2007.
- APARICIO, S. et al. High-pressure study of the methylsulfate and tosylate imidazolium ionic liquids. **J. Phys. Chem. B**, v. 113, n. 16, p. 5593-5606, 2009.
- APARICIO, S.; ALCLADE, R.; ATILHAN, M. Experimental and Computational Study on the Properties of Pure and Water Mixed 1-Ethyl-3- methylimidazolium L-(+)-Lactate Ionic Liquid. **J. Phys. Chem. B**, v. 114, n. 17, p. 5795-5809, 2010.
- BALABAN, A. T.; MARCH, N. H.; KLEIN, N. T. Melting points and other properties of ionic liquids, with emphasis on the pressure dependence. **Physics and Chemistry Journal**, v. 46, n. 6, p. 682-686, 2008.
- BATES, E. D. et al. CO<sub>2</sub> Capture by a Task-Specific Ionic Liquid. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 124, n. 6, p. 926-927, 2002.
- BINI, R. et al. Ionic liquids: Prediction of their melting points by a recursive neural network model. **Green Chem.**, n. 10, p. 306-309, 2008.
- BONDI, A. van der Waals Volumes and Radii. **J. Phys. Chem.**, v. 68, n. 3, p. 441-451, 1964.

- BONHÔTE, P. et al. Hydrophobic, Highly Conductive Ambient-Temperature Molten Salts. **Inorg. Chem.**, v. 5, n. 35, p. 1168-1178, 1996.
- BRELSFORD, R. Chevron's Salt Lake City refinery plans alkylation unit revamp. **OIL AND GAS JOURNAL**, 2016. Disponível em: <<http://www.ogj.com/articles/2016/10/chevron-s-salt-lake-city-refinery-plans-alkylation-unit-revamp.html>>.
- BÜHL, M. et al. Ab Initio Molecular Dynamics of Liquid 1,3-Dimethylimidazolium Chloride. **J. Phys. Chem. B**, v. 109, n. 39, p. 18591–18599, 2005.
- CADENA, C. et al. Why Is CO<sub>2</sub> So Soluble in Imidazolium-Based Ionic Liquids? **J. Am. Chem. Soc.**, v. 126, n. 16, p. 5300-5308, 2004.
- CADENA, C. et al. Molecular Modeling and Experimental Studies of the Thermodynamic and Transport Properties of Pyridinium-Based Ionic Liquids. **J. Phys. Chem. B**, v. 110, n. 6, p. 2821-2832, 2006.
- CANONGIA-LOPES, J. N.; PÁDUA, A. A. H. **J. Phys. Chem. B**, v. 43, n. 108, p. 16893–16898, 2004.
- CANONGIA-LOPES, J. N.; PADUA, A. A. H. Molecular Force Field for Ionic Liquids III: Imidazolium, Pyridinium, and Phosphonium Cations; Chloride, Bromide, and Dicyanamide Anions. **J. Phys. Chem. B**, v. 39, n. 110, p. 19586–19592, 2006.
- CARRERA, G.; AIRES-DE-SOUSA, J. Estimation of melting points of pyridinium bromide ionic liquids with decision trees and neural networks. **Green Chem.**, n. 7, p. 20-27, 2005.
- CHAO, K. C.; ROBINSON, R. L. **J. Equations of State in Engineering and Research**. [S.l.]: [s.n.], v. 182, 1979. 466 p. ISBN ISSN 00652393; ISBN 0841205000.
- CHAUVE, Y. **Olefin Metathesis: The Early Days**. Stockholm: [s.n.]. 2005.
- CLOUGH, M. T. et al. A physicochemical investigation of ionic liquid mixtures. **Chem. Sci.**, p. 1101-1114, 2015.
- CROWHURST, L. et al. Solvent–solute interactions in ionic liquids. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 5, n. 13, p. 2790–2794, 2003.
- DANTEN, Y.; CABAÇO, M. I.; BESNARD, M. Interaction of Water Highly Diluted in 1-Alkyl-3-methyl Imidazolium Ionic Liquids with the PF<sub>6</sub><sup>–</sup> and BF<sub>4</sub><sup>–</sup> Anions. **J. Phys. Chem. A**, v. 113, n. 12, p. 2873-2889, 2009.

DDBST GMBH. Dortmund Data Bank. Disponível em: <<http://www.ddbst.com/ddb.html>>. Acesso em: janeiro 2018.

DERECSKEI, B.; DERECSKEI-KOVACS, A. Molecular modelling simulations to predict density and solubility parameters of ionic liquids. **Mol. Simul.**, v. 34, n. 10-15, p. 1167-1175, 2008.

DIEDENHOFEN, M.; KLAMT, A. COSMO-RS as a tool for property prediction of il mixtures - a review. **Fluid Phase Equilibria**, v. 294, n. 1-2, p. 31-38, 2010.

DIETER, K. M. et al. Ionic structure and interactions in 1-methyl-3-ethylimidazolium chloride-aluminum chloride molten salts, v. 110, n. 9, p. 2722-2726, 1988.

DOMANSKA, U.; MORAVSKI, P. Influence of high pressure on solubility of ionic liquids: experimental data and correlation. **Green Chem.**, n. 9, p. 361-368, 2007.

DONG, K. et al. Hydrogen Bonds in Imidazolium Ionic Liquids. **J. Phys. Chem. A**, v. 110, n. 31, p. 9775-9782, 2006.

DONG, Q. et al. ILThermo: A Free-Access Web Database for Thermodynamic Properties of Ionic Liquids. **J. Chem. Eng. Data**, v. 52, n. 4, p. 1151-1159, 2007. Acesso em: Dong, Q.; Muzny, C.D.; Kazakov, A.; Diky, V.; Magee, J.W.; Widegren, J.A.; Chirico, R.D.; Marsh, K.N.; Frenkel, M., ""J. Chem. Eng. Data, 2007, 52(4), 1151-1159, doi: 10.1.

EARLE, M. J. et al. The distillation and volatility of ionic liquids. **Nature**, v. 439, n. 7078, p. 831-834, 2006.

EARLE, M. J.; SEDDON, K. R. Ionic Liquids: Green Solvents for the Future. In: MARTYN, E. J.; SEDDON, K. R. **Clean Solvents**. [S.l.]: [s.n.], 2002. Cap. 2, p. 10-25.

EMEL'YANENKO, V. N.; VEREVKIN, S. P.; HEINTZ, A. The Gaseous Enthalpy of Formation of the Ionic Liquid 1-Butyl-3-methylimidazolium Dicyanamide from Combustion Calorimetry, Vapor Pressure Measurements, and Ab Initio Calculations. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 129, n. 13, p. 3930-3937, 2007.

ESPERANCA, J. M. S. S. et al. Volatility of Aprotic Ionic Liquids s A Review. **J. Chem. Eng. Data**, v. 55, n. 1, p. 3-12, 2010.

EXNER, O. Conception and Significance of the Parachor. **Nature**, v. 196, p. 890-891, 1962.

FALLING, S. N. et al. **PROCESS FOR THE PREPARATION OF 2-ALKENE-1,4-DIOLS AND 3-ALKENE-1,2-DIOLS FROM GAMMA,DELTA-EPOXYALKENES**. PCT/US1997/010940, 6 Maio 1999.

FLÔRES, G. B. **Inclusão de um termo de dispersão no modelo F-SAC**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2016.

FREDENSLUND, A. UNIFAC and related group-contribution models for phase equilibria. **Fluid Phase Equilib.**, v. 52, p. 135-150, 1989.

FREDENSLUND, A.; JONES, R. L.; PRAUSNITZ, J. M. Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures. **AIChE Journal**, v. 21, n. 6, p. 1086–1099, 1975. Disponível em: <<http://dns2.asia.edu.tw/~ysho/YSHO-English/1000%20CE/PDF/AIChE%20J21,%201086.pdf>>.

FREDENSLUND, A.; RASMUSSEN, P. From UNIFAC to SUPERFAC - and back? **Fluid Phase Equilib.**, v. 24, n. 1-2, p. 115–150, 1985.

FREEMANTLE, M. Designer Solvents Ionic Liquids may boost clean technology development. **Chemical & Engineering News**, v. 76, n. 13, p. 37-37, Março 1998.

FREIRE, M. G. et al. Surface tensions of imidazolium based ionic liquids: Anion, cation, temperature and water effect. **J. Colloid Interface Sci.**, v. 314, p. 621-630, 2007.

FUMINO, K.; WULF, A.; LUDWIG, R. Starke, lokalisierte und gerichtete H-Brücken machen ionische Flüssigkeiten beweglicher. **Angew. Chem.**, v. 120, n. 45, p. 8859–8862, 2008.

FUMINO, K.; WULF, A.; LUDWIG, R. The potential role of hydrogen bonding in aprotic and protic ionic liquids. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 11, n. 39, p. 8790-8794, 2009.

FUMINO, K.; WULF, A.; LUDWIG, R. Wasserstoffbrücken in protischen ionischen Flüssigkeiten – Ähnlichkeiten mit Wasser. **Angew. Chem.**, v. 121, n. 17, p. 3230– 3233, 2009.

GABRIEL, S.; WEINER, J. Ueber einige Abkömmlinge des Propylamins. **Ber. Dtsch. Chem. Ges.**, v. 21, p. 2669-2679, 1888. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/cber.18880210288>>.

GARDAS, R. L.; COUTINHO, J. A. P. A Group Contribution Method for Heat Capacity Estimation of Ionic Liquids. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 47, p. 5751-5757, 2008.

- GARDAS, R. L.; COUTINHO, J. A. P. A group contribution method for viscosity estimation of ionic liquids. **Fluid Phase Equilib.**, v. 266, n. 1-2, p. 195-201, 2008.
- GARDAS, R. L.; COUTINHO, J. A. P. Applying a QSPR correlation to the prediction of surface tensions of ionic liquids. **Fluid Phase Equilib.**, v. 265, p. 57-65, 2008.
- GARDAS, R. L.; COUTINHO, J. A. P. Extension of the Ye and Shreeve group contribution method for density estimation of ionic liquids in a wide range of temperatures and pressures. **Fluid Phase Equilib.**, v. 263, n. 1, p. 26-32, 2008.
- GARDAS, R. L.; COUTINHO, J. A. P. Group contribution methods for the prediction of thermophysical and transport properties of ionic liquids. **AIChE J.**, v. 55, n. 5, p. 1274-1290, 2009.
- GERBER, R. P. **Novo modelo de coeficiente de atividade : F-SAC**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Escola de Engenharia. Programa de Pós-Graduação em Química. Porto Alegre, p. 100. 2012.
- GERBER, R. P.; SOARES, R. D. P. Prediction of Infinite-Dilution Activity Coefficients Using UNIFAC and COSMO-SAC Variants. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 49, n. 16, p. 7488-7496, 2010.
- GERBER, R. P.; SOARES, R. D. P. Assessing the reliability of predictive activity coefficient models for molecules consisting of several functional groups. **Braz. J. Chem. Eng.**, v. 30, n. 1, p. 1-11, 2013.
- GIERNOTH, R. Ionic Liquids with a Twist: New Routes to Liquid Salts. **Angew. Chem. Int. Ed.**, v. 49, n. 33, p. 5608-5609, 2010.
- GONZÁLEZ-MELCHOR, M.; BRESNE, F.; ALEJANDRE, J. Molecular dynamics simulations of the surface tension of ionic liquids. **J. Chem. Phys.**, v. 122, p. 104710, 2005.
- GRÄTZEL, M. Dye-sensitized solar cells. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 4, n. 2, p. 145-153, 2003. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1389556703000261>>.
- GÜRKAN, B. E. et al. Equimolar CO(2) absorption by anion-functionalized ionic liquids. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 132, n. 7, p. 2116-2117, 2010.
- HANSMEIER, A. R.; MEINDERSMA, G. W.; HAAN, A. B. D. Desulfurization and denitrogenation of gasoline and diesel fuels by means of ionic liquids. **Green Chem.**, n. 13, p. 1907-1913, 2011.

HANWELL, M. D. et al. Avogadro: An advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform. **Journal of Cheminformatics**, v. 4, p. 17, Agosto 2012.

HECTOR, T.; GMEHLING, J. Present status of the modified UNIFAC model for the prediction of phase equilibria and excess enthalpies for systems with ionic liquids. **Fluid Phase Equilibria**, v. 371, p. 82-92, 2014.

HECTOR, T.; UHLIG, L.; GMEHLING, J. Prediction of different thermodynamic properties for systems of alcohols and sulfate-based anion Ionic Liquids using modified UNIFAC. **Fluid Phase Equilibria**, v. 338, p. 1345-140, Janeiro 2013.

HEGGEN, B. et al. Interfacial Properties of an Ionic Liquid by Molecular Dynamics. **J. Phys. Chem. B**, v. 114, n. 20, p. 6954-6961, 2010.

HOLBREY, J. D.; SEDDON, K. R. The phase behaviour of 1-alkyl-3- methylimidazolium tetrafluoroborates; ionic liquids and ionic liquid crystals. **J. Chem. Soc., Dalton Trans.**, n. 0, p. 2133-2140, 1999.

HOLLAND, J. H. **Adaptation in Natural and Artificial Systems. An introductory analysis with application to biology, control, and artificial intelligence**. Ann Arbor, MI: University of Michigan Press., 1975.

HU, Z.; MARGULIS, C. Room-Temperature Ionic Liquids: Slow Dynamics, Viscosity, and the Red Edge Effect. **Acc. Chem. Res.**, v. 40, n. 11, 2007. ISSN 1097-1105.

HUDDLESTON, J. G. et al. Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation. **Green Chem.**, n. 3, p. 156-164, 2001.

HUNT, P. A.; GOULD, I. R. Structural Characterization of the 1-Butyl-3-methylimidazolium Chloride Ion Pair Using ab Initio Methods. **J. Phys. Chem. A**, v. 110, n. 6, p. 2269–2282, 2006.

HUNT, P. A.; KIRCHNER, B.; WELTON, T. Characterising the Electronic Structure of Ionic Liquids: An Examination of the 1-Butyl-3-Methylimidazolium Chloride Ion Pair. **Chem. Eur. J.**, v. 12, n. 26, p. 6762-6775, 2006.

HURON, M.-J.; VIDAL, J. New mixing rules in simple equations of state for representing vapour-liquid equilibria of strongly non-ideal mixtures. **Fluid Phase Equilibria**, v. 3, n. 4, p. 255-271, 1979.



- JACQUEMIN, J. et al. Prediction of Ionic Liquid Properties. II. Volumetric Properties as a Function of Temperature and Pressure. **J. Chem. Eng. Data**, v. 53, n. 9, p. 2133–2143, 2008.
- JAEGER, D. A.; TUCKER, C. E. Diels-Alder reactions in ethylammonium nitrate, a low-melting fused salt. **Tetrahedron Letters**, v. 30, n. 14, p. 1785-1788, 1989.
- JAKOB, A. et al. Further development of modified UNIFAC (dortmund): Revision and extension 5. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 45, n. 23, p. 7924–7933, 2006.
- JOSHI, M. D.; ANDERSON, J. L. **RSC Adv.**, v. 2, p. 5470-5484, 2012.
- KARAKATSANI, E. K. et al. tPC-PSAFT Modeling of Gas Solubility in Imidazolium- Based Ionic Liquids. **J. Phys. Chem. C**, v. 111, n. 43, p. 15487–15492, 2007.
- KATO, R.; GMEHLING, J. Systems with ionic liquids: Measurement of VLE and  $\gamma^\infty$  data and prediction of their thermodynamic behavior using original UNIFAC, mod. UNIFAC(Do) and COSMO-RS(Ol). **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 37, n. 6, p. 603-619, Junho 2005.
- KAZAKOV, A. et al. ILThermo. **NIST Standard Reference Database #147**. Disponível em: <<http://ilthermo.boulder.nist.gov/>>. Acesso em: Setembro 2017.
- KERMANIORYANI, M. et al. Enhancement of pep aromatic interactions between hydrophobic Ionic Liquids and Methylene Blue for an optimum removal efficiency and assessment of toxicity by microbiological method. **Journal of Cleaner Production**, v. 137, p. 1149-1157, 2016.
- KLAMT, A. Conductor-like Screening Model for Real Solvents: A New Approach to the Quantitative Calculation of Solvation Phenomena. **J. Phys. Chem.**, v. 99, n. 7, p. 2224-2235, 1995.
- KLAMT, A.; SCHÜÜRMAN, G. COSMO: a new approach to dielectric screening in solvents with explicit expressions for the screening energy and its gradient. **J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2**, v. 0, p. 799-805, 1993.
- KÖDDERMANN, T.; PASCHEK, D.; LUDWIG, R. Molecular Dynamic Simulations of Ionic Liquids: A Reliable Description of Structure, Thermodynamics and Dynamics. **ChemPhysChem**, v. 8, n. 17, p. 2464–2470, 2007.
- KÖDDERMANN, T.; PASCHEK, D.; LUDWIG, R. Ionic Liquids: Dissecting the Enthalpies of Vaporization. **ChemPhysChem**, v. 9, n. 4, p. 549–555, 2008.
- KORETSKY, M. D. **Engineering and Chemical Thermodynamics**. [S.l.]: Wiley, 2012.

- LASSÈGUES, J.-C. et al. New Interpretation of the CH Stretching Vibrations in Imidazolium-Based Ionic Liquids. **J. Phys. Chem. A**, v. 113, n. 23, p. 6419–6421, 2009.
- LAZZU'S, J. A. A group contribution method to predict p-T-P of ionic liquids. **Chem. Eng. Commun.**, v. 197, p. 974-1015, 2010.
- LEHMANN, S. B. C. et al. On the physical origin of the cation–anion intermediate bond in ionic liquids Part I. Placing a (weak) hydrogen bond between two charges. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 12, n. 27, p. 7473-7486, 2010.
- LIN, S.-T.; SANDLER, S. I. A priori phase equilibrium prediction from a segment contribution solvation model. *Ind. Eng. Chem. Res.* **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 41, n. 5, p. 899–913, 2002.
- LIU, Z. et al. IONIC LIQUID ALKYLATION PROCESS PRODUCES HIGH-QUALITY GASOLINE. **OIL AND GAS JOURNAL**, v. 105, n. 40, p. 52-57, 2006.
- LLOVELL, F. et al. Modeling Complex Associating Mixtures with [Cn-mim][Tf2N] Ionic Liquids: Predictions from the Soft-SAFT Equation. **J. Phys. Chem. B**, v. 115, n. 15, p. 4387–4398, 2011.
- MAASE, M.; MASSONNE, K.; VAGT, U. BASIL™—BASF's Processes Based on Ionic Liquids. **Chemfiles**, v. 5, p. 6, 2005. Disponível em: <<http://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/chemfiles/basil-basf-s-processes.html>>.
- MAGNUSSEN, T.; RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, A. UNIFAC parameter table for prediction of liquid-liquid equilibria. **Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.**, v. 20, n. 2, p. 331–339, 1981.
- MARTINS, M. A. R. et al. Selection of Ionic Liquids to be used as Separation Agents for Terpenes and Terpenoids. **ACS Sustain. Chem. Eng.**, v. 4, n. 2, p. 548–556, 2016.
- MATSUDA, H. et al. Computer-aided reverse design for ionic liquids by QSPR using descriptors of group contribution type for ionic conductivities and viscosities. **Fluid Phase Equilib.**, v. 261, n. 1-2, p. 434-443, 2007.
- MENG, Z.; DÖLLE, A.; CARPER, W. R. Gas phase model of an ionic liquid: semi-empirical and ab initio bonding and molecular structure. **J. Mol. Struct. (THEOCHEM)**, v. 585, n. 1-3, p. 119-128, 2002.
- MICHUD, A. et al. Ioncell-F: ionic liquid-based cellulosic textile fibers as an alternative to viscose and Lyocell. **Textile Research Journal**, v. 86, n. 5, p. 543-552, Junho 2015.

- MOENS, L. et al. Advanced Thermal Storage Fluids for Solar Parabolic Trough Systems. **J. Sol. Energy Eng.**, v. 125, p. 112-116, Janeiro 2003.
- MORROW, T. L.; MAGINN, E. J. Molecular Dynamics Study of the Ionic Liquid 1-n-Butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate. **J. Phys. Chem. B**, n. 106, p. 12807-12813, 2002.
- MUSCATELLO, A. C. et al. **Mars atmospheric capture and gas separation**. AIAA SPACE Conference and Exposition 2011 2011 AIAA SPACE Conference and Exposition 2011. Long Beach, CA; United States;; American Institute for Aeronautics and Astronautics (AIAA). 2011. p. 97937.
- MUSCATELLO, A. C. et al. **Mars Atmospheric in Situ Resource Utilization Projects at the Kennedy Space Center**. Earth and Space 2016: Engineering for Extreme Environments - Proceedings of the 15th Biennial International Conference on Engineering, Science, Construction, and Operations in Challenging Environments 2016. Orlando; United States;; American Society of Civil Engineers (ASCE). 2016. p. 449-460.
- NAOTO, N.; TOMONORI, M.; TAKEO, K. Melting point prediction of some ionic liquids. **Nippon Kagakhai Koen Yokoshu**, n. 86, p. 721, 2006.
- NEBIG, S.; GMEHLING, J. Prediction of phase equilibria and excess properties for systems with ionic liquids using modified UNIFAC: Typical results and present status of the modified UNIFAC matrix for ionic liquids. **Fluid Phase Equilibria**, v. 302, n. 1-2, p. 220-225, Março 2011.
- NELDER, J. A.; MEAD, R. A Simplex Method for Function Minimization. **The Computer Journal**, v. 7, n. 4, p. 308-313, 1965.
- NGO, H. L. et al. Thermal properties of imidazolium ionic liquids. **Thermochim. Acta**, v. 97, p. 357-358, 2000.
- OLIVIER-BOURBIGOU, H. et al. Ionic Liquids and Catalysis: the IFP Biphasic Difasol Process. In: \_\_\_\_\_ **Handbook of Green Chemistry**. [S.l.]: [s.n.], 2010. p. 101-126.
- ORACZ, P.; GÓRAL, M. Application of the Unified Functional Activity Coefficient (UNIFAC) and Analytical Solution of Groups (ASOG) for the Calculation of Mutual Solubilities in Water Systems of Alkanes, Arenes, and Alkanols. **J. Chem. Eng. Data**, v. 56, n. 12, p. 4853-4861, 2011.
- PADUSZYNSKI, K.; DOMANSKA, U. Thermodynamic Modeling of Ionic Liquid Systems: Development and Detailed Overview of Novel Methodology Based on the PC-SAFT. **J. Phys. Chem. B**, v. 116, n. 16, p. 5002-5018, 2012.

- PALOMAR, J. et al. Density and Molar Volume Predictions Using COSMO-RS for Ionic Liquids. An Approach to Solvent Design. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 46, n. 18, p. 6041–6048, 2007.
- PAULECHKA, Y. U. et al. Vapor pressure and thermal stability of ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)amide. **Thermochim. Acta**, v. 439, n. 1, p. 158-160, 2005.
- PENG, D.-Y.; ROBINSON, D. B. A New Two-Constant Equation of State. **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 15, n. 1, p. 59-64, 1976.
- PLECHKOVA, N. V.; SEDDON, K. R. Applications of ionic liquids in the chemical industry. **Chemical Society Reviews**, v. 37, p. 123-150, 2008.
- PLECHKOVA, N. V.; SEDDON, K. R. Applications of ionic liquids in the chemical industry. **Chem. Soc. Rev.**, v. 37, n. 1, p. 123-150, 2008.
- POSSANI, L. F. K. **Correlação Simultânea de IDAC, VLE e LLE com o modelo F-SAC**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, RS. 2014.
- POSSANI, L. F. K. et al. Simultaneous correlation of infinite dilution activity coefficient, vapor–liquid, and liquid–liquid equilibrium data with F-SAC. **Fluid Phase Equilibria**, v. 364, p. 31-41, 2014. ISSN 0378-3812.
- POSSANI, L. F. K.; STAUDT, P. B.; SOARES, R. D. P. Prediction of water solubilities in hydrocarbons and oils using F-SAC coupled with SRK–EoS. **Fluid Phase Equilibria**, v. 427, n. 15, p. 394-405, novembro 2016.
- RAEISSI, S.; PETERS, C. J. Carbon Dioxide Solubility in the Homologous 1-Alkyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide Family. **J. Chem. Eng. Data**, v. 54, n. 2, p. 382-386, 2009.
- REBELO, L. P. N. et al. On the critical temperature, normal boiling point, and vapor pressure of ionic liquids. **J. Phys. Chem. B**, v. 109, n. 13, p. 6040-6043, 2005.
- REDDY, R. G. et al. Thermal stability and corrosivity evaluations of ionic liquids as thermal energy storage media. **High Temp. Mater. Processes**, p. 22–87, 2003.
- REDLICH, O.; KWONG, J. N. S. On the Thermodynamics of Solutions. V. An Equation of State. Fugacities of Gaseous Solutions. **Chem. Rev.**, v. 44, n. 1, p. 233-244, 1949.

- RIBEIRO, A. P. C. et al. Thermal Properties of Ionic Liquids and Ionanofluids. In: KOKORIN, A. **Ionic Liquids: Theory, Properties, New Approaches**. [S.l.]: InTech, 2011. Cap. 2, p. 37-60. ISBN: 978-953-307-349-1. Disponível em: <<http://www.intechopen.com/books/ionic-liquids-theory-properties-new-approaches/thermal-properties-of-ionic-liquids-and-ionanofluids>>.
- SANMAMED, Y. A. et al. Viscosity-induced errors in the density determination of room temperature ionic liquids using vibrating tube densitometry. **Fluid Phase Equilibria**, v. 252, n. 1-2, p. 96-102, 2007.
- SANMARTÍN, A.; MALFREYT, P.; PÁDUA, A. A. H. Molecular Dynamics Simulations of the Liquid Surface of the Ionic Liquid 1-Hexyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethanesulfonyl)amide: Structure and Surface Tension. **J. Phys. Chem. B**, v. 113, n. 44, p. 14708-14718, 2009.
- SCHMID, C. R. et al. Demethylation of 4-Methoxyphenylbutyric Acid Using Molten Pyridinium Hydrochloride on Multikilogram Scale. **Org. Proc. Res. Dev.**, v. 8, n. 4, p. 670-673, 2004.
- SCHMIDT, M. W. et al. General Atomic and Molecular Electronic Structure System. **J. Comput. Chem.**, v. 14, p. 1347-1363, 1993.
- SCHNEIDER, R. **Extensão da aplicação do modelo de atividade F-SAC à líquidos iônicos**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Escola de Engenharia. Curso de Engenharia Química. Porto Alegre, p. 40. 2015.
- SCHRÖDER, C.; STEINHAUSER, O. Simulating polarizable molecular ionic liquids with Drude oscillators. **J. Chem. Phys.**, v. 133, p. 154511, Setembro 2009.
- SEDDON, K. R. Ionic Liquids for Clean Technology\*. **J. Chem. Tech. Biotechnol.**, p. 351-356, 1997.
- SHIMIZU, K. et al. Molecular Force Field for Ionic Liquids. V: Hydroxyethylimidazolium, Dimethoxy-2-Methylimidazolium, and Fluoroalkylimidazolium Cations and Bis(Fluorosulfonyl)Amide, Perfluoroalkanesulfonylamide, and Fluoroalkylfluorophosphate Anions. **J. Phys. Chem. B**, v. 114, n. 10, p. 3592-3600, 2010.
- SKJOLD-JORGENSEN, S. et al. Vapor-Liquid Equilibria by UNIFAC Group Contribution. Revision and Extension. **Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.**, v. 18, n. 4, p. 714-722, 1979.
- SLOUTSKIN, E. et al. The surface structure of ionic liquids: Comparing simulations with x-ray measurements. **J. Chem. Phys.**, v. 125, p. 174715, 2006.

SOARES, R. D. P. et al. Functional-Segment Activity Coefficient Model. 2. Associating Mixtures. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 52, n. 32, p. 11172-11181, 2013.

SOARES, R. D. P.; GERBER, R. P. Functional-Segment Activity Coefficient Model. 1. Model Formulation. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 52, n. 32, p. 11159-11171, 2013. Disponível em: <[dx.doi.org/10.1021/ie400170a](http://dx.doi.org/10.1021/ie400170a)>.

SOAVE, G. Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. **Chemical Engineering Science**, v. 27, p. 1197-1203, 1972. ISSN 0009-2509. Disponível em: <<http://dns2.asia.edu.tw/~ycho/YSHO-English/2000%20Engineering/PDF/Che%20Eng%20Sci27,%201197.pdf>>.

STAUDT, P. B.; SOARES, R. D. P. A self-consistent Gibbs excess mixing rule for cubic equations of state. **Fluid Phase Equilibria**, v. 334, p. 76-88, 2012. ISSN 0378-3812.

STEPNOWSKI, P. et al. Usefulness of p-p aromatic interactions in the selective separation and analysis of imidazolium and pyridinium ionic liquid cations. **Anal. Bioanal. Chem.**, v. 385, n. 8, p. 1483-1491, 2006.

STEPNOWSKI, P. et al. Usefulness of  $\pi\pi$  aromatic interactions in the selective separation and analysis of imidazolium and pyridinium ionic liquid cations. **Anal. Bioanal. Chem.**, v. 385, n. 8, p. 1483-1491, 2006.

STEWART, J. J. P. MOPAC: A semiempirical molecular orbital program. **Journal of Computer-Aided Molecular Design**, v. 4, n. 1, p. 1-103, 1990.

STOYE, E. Royal Society of Chemistry. **chemistryworld**, 28 março 2013. Disponível em: <<http://www.rsc.org/chemistryworld/2013/03/great-british-innovation-vote-ionic-liquids>>. Acesso em: 31 março 2015.

SUGDEN, S. The influence of the orientation of surface molecules on the surface tension of pure liquids. **J. Chem. Soc. Trans.**, v. 125, p. 1167-1177, 1924.

TALATY, E. R. et al. Raman and Infrared Spectra and ab Initio Calculations of C2-4MIM Imidazolium Hexafluorophosphate Ionic Liquids. **J. Phys. Chem. B**, v. 108, n. 35, p. 13177-13184, 2004.

TROHALAKI, S.; PACHTER, R. Prediction of melting points for ionic liquids. **QSAR Comb. Sci.**, v. 24, n. 4, p. 485-490, 2005.

- TSIOTSIS, C.; TSIVINTZELIS, I.; PANAYIOTOU, C. Equation-of-state modeling of mixtures with ionic liquids. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 12, p. 4843-4851, 2010.
- TSUZUKI, S. et al. Magnitude and Directionality of Interaction in Ion Pairs of Ionic Liquids: Relationship with Ionic Conductivity. **J. Phys. Chem. B**, v. 109, n. 34, p. 16474-16481, 2005.
- TSUZUKI, S.; TOKUDA, H.; MIKAMI, M. Theoretical analysis of the hydrogen bond of imidazolium C2-H with anions. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 9, p. 4780-4784, 2007.
- VALDERRAMA, J. O.; REATEGUI, A.; ROJAS, R. E. Density of ionic liquids using group contribution and artificial neural networks. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 48, n. 6, p. 3254-3259, 2009.
- VARNEK, A. et al. Exhaustive QSPR studies of a large diverse set of ionic liquids: how accurately can we predict melting points? **J. Chem. Inf. Model.**, v. 3, n. 47, p. 1111-1122, 2007.
- VEREVKIN, S. Predicting Enthalpy of Vaporization of Ionic Liquids: A Simple Rule for a Complex Property. **Angew. Chem.**, v. 120, n. 27, p. 5149-5152, 2008.
- VEREVKIN, S. P. et al. Thermodynamic properties of mixtures containing ionic liquids: Vapor pressures and activity coefficients of n-alcohols and benzene in binary mixtures with 1-methyl-3-butyl-imidazolium bis(trifluoromethyl-sulfonyl) imide. **Fluid Phase Equilib.**, v. 236, n. 1-2, p. 222-228, 2005.
- VOUTSAS, E.; MAGOULAS, K.; TASSIOS, D. Universal Mixing Rule for Cubic Equations of State Applicable to Symmetric and Asymmetric Systems: Results with the Peng-Robinson Equation of State. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 43, n. 19, p. 6238-6246, 2004.
- VRTECH. VRTech Tecnologias Industriais. Disponivel em: <<http://vrtech.com.br/pt/vrtherm/>>.
- WALDEN, P. Ueber die Molekulargrösse und elektrische Leitfähigkeit einiger geschmolzenen Salze. **Извѣстія Императорской Академіи Наукъ. VI серія**, v. 8, n. 6, p. 405-422, 1914. Disponivel em: <[http://www.mathnet.ru/php/archive.phtml?wshow=paper&jrnid=im&paperid=6491&option\\_lang=rus](http://www.mathnet.ru/php/archive.phtml?wshow=paper&jrnid=im&paperid=6491&option_lang=rus)>.
- WANG, J. et al. Density Prediction of Ionic Liquids at Different Temperatures and Pressures Using a Group Contribution Equation of State Based on Electrolyte Perturbation Theory. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 49, n. 9, p. 4420-4425, 2010.
- WANG, T. F. et al. Description of the pVT Behavior of Ionic Liquids and the Solubility of Gases in Ionic Liquids Using an Equation of State. **Fluid Phase Equilib.**, v. 250, n. 1-2, p. 150-157, 2006.



WEIDLICH, U.; GMEHLING, J. A modified UNIFAC model. 1. Prediction of VLE,  $h_E$ , and  $\gamma_{\infty}$ . **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 26, n. 7, p. 1372-1381, 1987.

WHITEHEAD, J. A. et al. Application of 1-alkyl-3-methyl-imidazolium ionic liquids in the oxidative leaching of sulphidic copper, gold and silver ores. **Hydrometallurgy**, v. 88, n. 1-4, p. 109-120, 2007. Disponivel em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304386X07000795>>.

WILKES, J. S. et al. Dialkylimidazolium Chloroaluminate Melts: A New Class of Room-Temperature Ionic Liquids for Electrochemistry, Spectroscopy, and Synthesis. **Inorg. Chem.**, v. 21, n. 3, p. 1263-1264, 1982.

WILKES, J. S.; ZAWOROTKO, M. J. Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids. **Chemical Communications**, p. 965-967, 1992. Disponivel em: <<http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/1992/c3/c39920000965#!divAbstract>>.

WILSON, G. M. Vapor-Liquid Equilibria, Correlation by Means of a Modified Redlich- Kwong Equation of State. **Advances in Cryogenic Engineering**, Boston, v. 9, p. 164-176, 1964. ISSN 978-1-4757-0527-0.

WULF, A.; FUMINO, K.; LUDWIG, R. Spektroskopischer Nachweis einer verstärkten Anion-Kation-Wechselwirkung durch H-Brücken in reinen ionischen Flüssigkeiten auf Imidazoliumbasis. **Angew. Chem.**, v. 122, n. 2, p. 459– 463, 2010.

XIONG, R.; SANDLER, S. I.; BURNETT, R. I. An Improvement to COSMO-SAC for Predicting Thermodynamic Properties. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 53, n. 19, p. 8265-8278, 2014.

XU, X. et al. Modeling pVT Properties and Phase Equilibria for Systems Containing Ionic Liquids Using a New Lattice- Fluid Equation of State. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 48, n. 24, p. 11189–11201, 2009.

YANG, Z.; HUANG, Z.-L. Enzymatic synthesis of sugar fatty acid esters in ionic liquids. **Catal. Sci. Technol.**, v. 2, p. 1767-1775, 2012.

YATES, S. F. et al. **Direct liquid contact - Next generation approach to combined CO<sub>2</sub> recovery and humidity control for extended missions**. AIAA Space and Astronautics Forum and Exposition, SPACE 2016/2016, 15pAIAA Space and Astronautics Forum and Exposition, SPACE 2016. Long Beach; United States;; American Institute of Aeronautics and Astronautics Inc, AIAA. 2016. p. 183669.

YE, C.; SHREEVE, J. M. Rapid and Accurate Estimation of Densities of Room-Temperature Ionic Liquids and Salts. **J. Phys. Chem. A**, v. 111, n. 8, p. 1456-1461, 2007.



ZAHN, S. et al. Zwischenmolekulare Kräfte einer ionischen Flüssigkeit ([Mmim][Cl]) im Vergleich mit denen eines typischen Salzes (NaCl). **Angew. Chem.**, v. 120, n. 19, p. 3695-3697, 2008.

ZECH, O.; HARRAR, A.; KUNZ, W. Nonaqueous Microemulsions Containing Ionic Liquids – Properties and Applications. In: KOKORIN, A. **Ionic Liquids: Theory, Properties, New Approaches**. [S.l.]: InTech, 2011. p. 245-270. Disponível em: <<http://www.intechopen.com/books/ionic-liquids-theory-properties-new-approaches/nonaqueous-microemulsions-containing-ionic-liquids-properties-and-applications>>.

ZHAO, B.; GREINER, L.; LEITNER, W. Cellulose solubilities in carboxylate-based ionic liquids. **RSC Advances**, v. 2, p. 2476-2479, 2012.

## ANEXOS

---

### ANEXO A: EQUAÇÃO DE ESTADO GENÉRICA

As equações de estado podem ser expressas em um formato generalizado explícito na pressão da seguinte forma:

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a(T)}{(v + \varepsilon b)(v + \sigma b)}$$

$$a(T) = \Psi \frac{\alpha(T_r) R^2 T_c^2}{P_c}$$

$$b = \Omega \frac{RT_c}{P_c}$$

$$T_r = \frac{T}{T_c}$$

$$P_r = \frac{P}{P_c}$$

onde os parâmetros  $\varepsilon$ ,  $\sigma$ ,  $\Psi$ ,  $\Omega$  e  $\alpha(T_r)$  são dependentes da equação a ser utilizada e das propriedades críticas dos componentes,  $T_c$  e  $P_c$  e do fator acêntrico de Pitzer,  $\omega$ , definido como:

$$\omega = -1 - \log_{10} \left[ \frac{P^{sat}(T_r = 0,7)}{P_c} \right]$$

Os parâmetros referentes às equações citadas estão apresentados na Tabela no fim deste anexo. Outra modificação muito importante para as CEOS foi a modificação de Mathias e Copeman (1983) a fim de melhorar o cálculo da pressão de vapor de componentes puros. A proposta recai no termo  $\alpha(T_r)$  da equação cúbica, conforme segue:

$$\alpha(T_r) = \left[ 1 + c_1(1 - \sqrt{T_r}) + c_2(1 - \sqrt{T_r})^2 + c_3(1 - \sqrt{T_r})^3 \right]^2$$

válida para  $T_r \leq 1$ .  $c_1$ ,  $c_2$  e  $c_3$  são parâmetros diferentes para cada substância, ajustados a partir de dados experimentais. Se  $T_r > 1$  então  $c_2$  e  $c_3$  assumem o valor 0. Esta modificação pode ser utilizada nas equações de SRK e PR.

| Equação       | $\alpha(T_r)$                 | $\sigma$       | $\epsilon$     | $\Omega$ | $\Psi$   |
|---------------|-------------------------------|----------------|----------------|----------|----------|
| Ideal         | 0                             | 0              | 0              | 0        | 0        |
| vdW (1879)    | 1                             | 0              | 0              | 1/8      | 27/64    |
| RK (1949)     | $1/\sqrt{T_r}$                | 1              | 0              | 0,086 64 | 0,427 48 |
| Wilson (1964) | $\alpha_W(T_r, \omega)^a$     | 1              | 0              | 0,086 50 | 0,426 79 |
| SRK (1972)    | $\alpha_{SRK}(T_r, \omega)^b$ | 1              | 0              | 0,086 64 | 0,427 48 |
| PR (1976)     | $\alpha_{PR}(T_r, \omega)^c$  | $1 + \sqrt{2}$ | $1 - \sqrt{2}$ | 0,077 80 | 0,457 24 |

$$^a \alpha_W(T_r, \omega) = [1 + (1,57 + 1,62\omega) (1/T_r - 1)] T_r$$

$$^b \alpha_{SRK}(T_r, \omega) = [1 + (0,48 + 1,574\omega - 0,176\omega^2) (1 - \sqrt{T_r})]^2$$

$$^c \alpha_{PR}(T_r, \omega) = [1 + (0,37464 + 1,542264\omega - 0,26992\omega^2) (1 - \sqrt{T_r})]^2$$

## ANEXO B: REGRA DE MISTURA DE VAN DER WAALS

A regra de mistura de van der Waals, que permite calcular as propriedades de mistura apenas com as propriedades dos componentes puros, pode ser descrita como:

$$a = \sum_i^n \sum_j^n x_i x_j a_{ij}$$

$$b = \sum_i^n \sum_j^n x_i x_j b_{ij}$$

$$a_{ij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{(a_{ii} a_{jj})} \quad i \neq j$$

$$b_{ij} = \frac{(b_{ii} b_{jj})}{2} \quad i \neq j$$

Onde  $k_{ij}$  é o parâmetro de interação binário, e  $k_{ij} = k_{ji}$ , e  $k_{ii} = k_{jj} = 0$ . Esses parâmetros são obtidos de experimentos para cada par  $ij$ , e são utilizados em conjunto com equações de estado de 3 parâmetros ou mais, como Soave-Redlich-Kwong e Peng-Robinson. Na prática, se  $k_{ij}$  é desconhecido, é tomado como zero.